DIE
ATHERISCHEN OLE

VON

E. GILDEMEISTER UND FR. HOFFMANN.

DRITTE AUFLAGE

VON

E. GILDEMEISTER.

BEARBEITET IM AUFTRAGE DER

SCHIMMEL & CO. AKTIENGESELLSCHAFT, MILTITZ BEI LEIPZIG.

ERSTER BAND.

MIT ZWEI KARTEN UND ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN.

VERLAG DER SCHIMMEL & CO. AKTIENGESELLSCHAFT

MILTITZ BEI LEIPZIG.

(FÜR DEN BUCHHANDEL: L. STAACKMANN, LEIPZIG)

1928.

Meinem

hochverehrten Lehrer

OTTO WALLACH

in Dankbarkeit

zugeeignet.

Vorwort zur I. Auflage.

Der früher rein empirisch betriebenen Darstellung ätherischer Öle ist erst innerhalb der letzten Jahrzehnte eine wissenschaftliche Grundlage gegeben worden, die ihr ermöglicht hat, sich allmählich zu einem selbständigen Zweige der chemischen Industrie auszubilden. Während des Übergangsstadiums, in dem sie sich auch gegenwärtig noch befindet, haben die auf diesem Gebiete technisch und wissenschaftlich bahnbrechend vorgehenden Fabriken ebenso wie diejenigen, welche die Erzeugnisse weiter verarbeiten, vielfach unter dem Mitbewerb minderwertiger oder verfälschter Produkte zu leiden, denn bedauerlicherweise ist das Verständnis für die Beurteilung und Würdigung der Qualität und Reinheit der so vielfach verwendeten ätherischen Öle noch nicht so verbreitet, wie es für Industrie, Handel und Gewerbe wohl wünschenswert wäre. Es hat dies hauptsächlich seinen Grund darin, daß die Ergebnisse der neueren chemischen Forschung und ihre Übertragung auf die Praxis noch nicht in geeigneter Form der Allgemeinheit zugänglich gemacht worden sind.

Der Mangel an einem Werke, das vom modernen Standpunkte aus das gesamte Wissensgebiet der ätherischen Öle erschöpfend und kritisch behandelt, veranlaßte die Firma Schimmel & Co. in Leipzig, die Verfasser mit der Bearbeitung eines diesen Anforderungen entsprechenden Buches zu beauftragen, und stellte ihnen zu diesem Zwecke ihr in vieljährigem Großbetriebe erworbenes Beobachtungsmaterial zur Verfügung, wodurch die erfolgreiche Durchführung der Aufgabe wesentlich erleichtert wurde.

Besonderer Wert wurde auf die Beschreibung der Eigenschaften und auf praktisch bewährte Prüfungsmethoden der für den Handel wichtigen Öle gelegt, um den Konsumenten in den Stand zu setzen, reine Öle von verfälschten und gute von minderwertigen zu unterscheiden. Da die rationellen Prüfungsverfahren auf der Kenntnis des physikalischen Ver-

haltens und der chemischen Zusammensetzung der Öle beruhen, so war es erforderlich, die Ergebnisse der wissenschaftlichen Untersuchung eingehend zu erörtern. Hierbei sind Arbeiten, die auf dauernden Wert keinen Anspruch machen können, sowie veraltete Untersuchungsweisen, wie z. B. Farbreaktionen usw., unberücksichtigt geblieben.

In voller Würdigung der Bedeutung einer geschichtlichen Grundlage für ein derartiges Werk, ist dieser eine ganz besondere Berücksichtigung zuteil geworden und durch umfassende Quellenangaben dem Leser gleichzeitig der Weg zu weiterer Forschung geebnet. Bei der Angabe von Büchertiteln und Zitaten sind der Wortlaut und die Schreibweise möglichst genau nach den Originalen wiedergegeben.

Die Verfasser dürfen somit wohl hoffen, mit diesem, wenngleich hauptsächlich für praktische Zwecke bestimmten Buche, doch auch dem wissenschaftlich Forschenden eine möglichst vollständige, mit zahlreichen Literaturangaben versehene Übersicht alles bisher auf diesem Felde Geleisteten darzubieten.

An dem Werke hat in dankenswerter Weise Herr Dr. C. von Rechenberg durch Bearbeitung des Kapitels: „Theoretische Grundlage der Gewinnung der ätherischen Öle durch Dampfdestillation“ mitgewirkt. Ferner sind die Verfasser Herrn Dr. J. Helle für seinen Beitrag „Die häufiger vorkommenden Bestandteile der ätherischen Öle“ zu Dank verpflichtet, ebenso Herrn Dr. J. Bertram, der die Freundlichkeit hatte, uns beim Lesen der Korrekturen zu unterstützen und uns vielfach mit seinen wertvollen Ratschlägen beizustehen.

Was den Anteil jedes Einzelnen der auf dem Titelblatte genannten Herausgeber an der Bearbeitung anbetrifft, so entstammen „Geschichtliche Einleitung“ und alles auf die Geschichte der ätherischen Öle und der Rohmaterialien bezügliche, sowie die Beschreibung der Gewinnungsweise der amerikanischen Produkte und ein Teil der Angaben über Herkunft und Gewinnung der Drogen der Feder von Dr. Friedrich Hoffmann, zurzeit in Berlin wohnhaft, der gesamte chemische und übrige Teil ist von Dr. Eduard Gildemeister bearbeitet worden.

Leipzig und Berlin, Juni 1899.

Vorwort zur II. Auflage.

Elf Jahre sind seit der Herausgabe der ersten Auflage vergangen. In dieser Zeit sind auf dem Gebiete der ätherischen Öle, sowohl wissenschaftlich wie praktisch, außerordentliche Fortschritte gemacht worden. Zahlreiche Untersuchungen haben die Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle vermehrt und erweitert, die bis dahin unbekannte Zusammensetzung einer stattlichen Reihe von Ölen ist aufgeklärt, neue chemische Verbindungen, deren Vorkommen in ätherischen Ölen bisher noch nicht festgestellt war, sind in großer Anzahl aufgefunden worden. Die Praxis hat nicht gezögert, die Forschungsergebnisse zu verwerten, sie auf die Untersuchungsmethoden zu übertragen und diese weiter auszubauen. Durch Darstellung neuer ätherischer Öle ist deren Zahl bedeutend vermehrt worden. Alle diese Gründe, sowie der Umstand, daß die erste Auflage seit mehreren Jahren vergriffen ist, haben mich veranlaßt, an die Bearbeitung der zweiten heranzugehen.

Da das Material zu sehr angewachsen war, um in einem Bande bewältigt zu werden, erscheint das Werk jetzt in zweien.

Der erste nunmehr vorliegende Band enthält den gesamten geschichtlichen Teil, einschließlich der Geschichte der einzelnen Öle. Dieser Teil, der für die erste Auflage von dem leider inzwischen verstorbenen Dr. Friedrich Hoffmann bearbeitet worden war, ist im großen und ganzen unverändert geblieben und hat nur wenige Ergänzungen erfahren. Der erste Band enthält ferner die Beschreibung der Hauptbestandteile und die Prüfungsmethoden der ätherischen Öle.

Neu hinzugekommen ist das Kapitel: „Gewinnung der Riechstoffe aus Blüten durch Extraktion, Enfleurage und Mazeration", Darstellungsmethoden, die in den letzten zehn Jahren, besonders in Südfrankreich, größere Bedeutung erlangt haben. Weggeblieben ist dagegen der Abschnitt: „Theoretische Grundlage der Gewinnung der ätherischen Öle durch Dampfdestillation."

Dieser für die Fabrikation so wichtige Teil wurde während der Bearbeitung durch Herrn Dr. C. von Rechenberg, da auch andere nicht direkt mit den ätherischen Ölen zusammenhängende Gebiete einbezogen werden mußten, so umfangreich, daß daraus ein besonderes Buch entstand, das inzwischen unter dem Titel: „Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation (Grundzüge einer allgemeinen Destillationslehre)“ im gleichen Verlage erschienen ist.

Für ihre Mitarbeit an dem Kapitel: „Hauptbestandteile der ätherischen Öle“, in das auch die wichtigsten künstlichen Riechstoffe aufgenommen worden sind, bin ich den Herren DDr.: O. Wiegand, A. Reclaire, H. Köhler und W. Müller zu großem Danke verpflichtet. Der Abschnitt: „Die Prüfung der ätherischen Öle“ ist von Herrn Dr. O. Wiegand neu bearbeitet worden. Alle genannten Herren haben sich, ebenso wie Herr Dr. F. Rochussen, auch durch Lesen der Korrekturen verdient gemacht.

Die von der I. Auflage her bekannten Tabellen sind erweitert, und außerdem ist eine neue aufgenommen worden, die es ermöglicht, bei Anwendung von 1,5 g Öl, direkt aus der bei der Verseifung verbrauchten Menge Halbnormal-Kalilauge, die Esterzahl sowie den Prozentgehalt an Ester und Alkohol ohne weitere Rechnung zu ermitteln. Diese Tabellen sind in einem zweiten Exemplar dem Buche lose beigegeben, das speziell zum Gebrauch im Laboratorium bestimmt ist.

In dem zweiten, später erscheinenden Bande werden die einzelnen ätherischen Öle behandelt werden.

Miltitz bei Leipzig, im Juli 1910.

E. Gildemeister.

Vorwort zur III. Auflage.

In dem seit dem Erscheinen der zweiten Auflage verflossenen Zeitraum von fast 18 Jahren sind wiederum so bedeutende Fortschritte in der Kenntnis der Zusammensetzung der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile zu verzeichnen gewesen, daß eine Neubearbeitung des Werkes wünschenswert erschien.

Bei dem jetzt vorliegenden ersten Bande ist der seinerzeit von dem verstorbenen Dr. Friedrich Hoffmann bearbeitete geschichtliche Teil bis auf geringe Änderungen und einige Zusätze unverändert geblieben.

Größere Umarbeitungen und Ergänzungen waren notwendig, um das Kapitel „Hauptbestandteile der ätherischen Öle" dem heutigen Stande der Wissenschaft anzupassen. Auch der Abschnitt „Die Prüfung der ätherischen Öle" mußte wesentlich erweitert werden, denn, veranlaßt durch die leider immer mehr um sich greifenden, oft raffinierten Verfälschungen sind inzwischen zahlreiche, den weiteren Ausbau und die Verfeinerung der Untersuchungsmethoden behandelnde Arbeiten erschienen.

Die Literatur ist vollständig bis Ende 1925 berücksichtigt worden. Zum Teil konnten aber auch noch Arbeiten des Jahres 1926, sowie während des Druckes einige wichtige, 1927 veröffentlichte, verwertet werden. Aus den zahlreichen Hinweisen auf die Originalliteratur wird auch der in der Praxis stehende Chemiker Anregungen zu eigenem Forschen schöpfen können.

Den Herren DDr. K. Bournot, F. Rochussen und O. Wiegand bin ich für das Mitlesen der Korrekturen und für ihre wertvolle sachkundige Unterstützung meiner Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Goslar, im März 1928.

E. Gildemeister.

Verzeichnis der Abbildungen und Karten.

Abbildungen.

Karten.

Inhaltsverzeichnis.

I. Geschichtliche Einleitung

II. Gewinnung der Riechstoffe aus Blüten durch Extraktion, Enfleurage und Mazeration

III. Hauptbestandteile der ätherischen Öle, natürliche und künstliche Riechstoffe

Alkohole

Aldehyde

Ketone

IV. Die Prüfung der ätherischen Öle

Geschichtliche Einleitung.

Der Gewürz- und Spezereihandel im Altertum und im Mittelalter.

(Mit zwei Karten.)

Die ihres Wohlgeruches, ihres Wohlgeschmackes oder ihrer Wirksamkeit wegen von alters her in Gebrauch genommenen Pflanzenteile oder Pflanzenprodukte sind bis in die neuere Zeit in ursprünglicher Form in getrockneter oder sonstiger für Haltbarkeit und Versand zweckdienlicher Zubereitung in den Welthandel gekommen. Die wesentlichen, jene Eigenschaften bedingenden Bestandteile, deren Träger diese Rohstoffe (Drogen) sind, die aromatischen flüchtigen Öle, die Harze, Gummiharze, Bitterstoffe, Alkaloide und Glucoside sind erst mit dem Emporkommen naturwissenschaftlicher Kenntnisse und technischer Fertigkeiten näher erkannt und schrittweise immer besser und reiner aus den Pflanzengebilden dargestellt worden.

Unter diesen Produkten der Pflanzenwelt haben vor allen die Gewürze und Spezereien von Anfang an den Bedürfnissen und dem Wohlbefinden der Menschen gedient und deren Wertschätzung in besonderem Maße gefunden. Sie haben daher im Völkerverkehr und im Welthandel immer einen hervorragenden und einflußreichen Faktor gebildet. Nach mehrtausendjähriger Kenntnis und Benutzung der Gewürze in der ursprünglichen natürlichen Form ist es auch bei diesen schon im Mittelalter, weit mehr aber in der Neuzeit gelungen, deren Hauptbestandteile, die ätherischen Öle, zu sondern und nutzbar zu machen.

Für die Besprechung der ätherischen Öle dürfte daher ein kurzer geschichtlicher Rückblick auf die Herkunft und den Handel der von frühester Zeit an bekannten und benutzten Träger derselben, der Gewürze und Spezereien, um so mehr

angebracht sein, als das historische Element auch auf diesem Wissensgebiete eine schätzbare Grundlage für rechte Kenntnis ist.

Jede Forschung auf kulturgeschichtlichen Gebieten, wenn sie nicht nur der Betrachtung einzelner Völker, sondern der Gesamtheit der Menschheit gilt und bis auf die frühesten historischen Urkunden zurückgeht, führt immer auf das wunderbare und sagenreiche Morgenland, auf das mittlere Asien als der traditionellen „Wiege der Menschheit" zurück. Dies gilt auch für die Handelsgeschichte der ältesten Völker und in besonderem Maße für die Herkunft und Verbreitung der Gewürze und Spezereien.

Schon durch seine geographische Lage und topographische Konfiguration ist Asien ein hochbegünstigtes Land. Es erstreckt sich in mächtiger Breite vom Pol zum Äquator. Seine schönsten und reichsten Länder, durchzogen von gewaltigen Höhenzügen und Stromläufen, liegen unter Breitengraden, die durch Bodenverhältnisse und Klima alle Bedingungen für eine üppige Vegetation gewähren. Die östlichen und südlichen Küstenländer sind durch große, sich tief in das Inland erstreckende Meeresbuchten zerklüftet, in die zahlreiche schiffbare Ströme von den fernen Hochländern her nach langem Laufe durch wasserreiche Höhenzüge und Fluren ausmünden. Ein von dem japanischen Inselreiche durch den malayischen Archipel bis Ceylon um das Festland gruppierter Kranz zahlreicher, in urwüchsiger tropischer Vegetationsfülle prangender Inseln gibt diesem gewaltigsten Kontinente der Erde eine Mannigfaltigkeit und einen Reichtum an eigenartigen Pflanzen und Pflanzenprodukten, wie sie kein anderer besitzt.

Diese Vorzüge haben das südliche Asien und die es umgrenzenden Inselgruppen seit dem Anfange der Menschengeschichte zum ältesten Schauplatz des Völkerverkehrs und des Handels gemacht, in dem die Gewürze und Spezereien jener gesegneten Länder die hauptsächlicheren Tauschobjekte bildeten. Sie gewannen durch ihren Wohlgeruch und ihren würzigen Geschmack das Interesse der Menschen in dem Maße, daß sie durch diese Eigenschaften nicht nur allgemeinen Gebrauch, sondern auch im Religionskultus bei den Opferbräuchen der meisten Völker Eingang und symbolische Bedeutung fanden. Damit gewannen die Aromata an Wert und ihr Verbrauch ver-

mehrte sich stetig mit der Zunahme des Wohlstandes und des Wohllebens, sowie des Sinnes für Reinlichkeit und körperliches Wohlbefinden.

Als Ausgangspunkt eines frühen Tausch- und Warenverkehrs zwischen den ältesten Völkern des mittleren und südlichen Asiens führen die in der neueren Zeit aufgefundenen Urkunden auf das Ländergebiet zwischen dem Indus und dem Oxus. Attock, Cabura, Bactra und Marakanda scheinen die ersten größeren Stapel- und Verkehrsplätze des beginnenden Handels mit den morgenländischen Naturprodukten, wesentlich Gewürzen und Spezereien, edlen Metallen, Seide und Schmucksachen, gewesen zu sein. Nach Attock kamen die Erzeugnisse des ostwärts liegenden, sich frühe dem Völkerverkehr verschließenden chinesischen Reiches.

Von Attock am Zusammenflusse des Indus mit dem Kabulstrome gingen die Karawanenstraßen über Cabura (der jetzigen Hauptstadt Kabul von Afghanistan) nordwärts über Bactra, Bokhara und Marakanda (Samarkand) nach den Oxusländern und zu den Stämmen der Scythen, oder südwärts über Kandahar durch das Gebiet der Parther nach den *Pylae Caspiae* (Kaspisches Tor) und nach Ekbatana in Medien. Von dort überschritt der nach Babylon am Euphrat führende Landweg den Tigris. In späterer Zeit, als der Verkehr sich auf dem Wasserwege entwickelt hatte, führte ein Umweg zu Lande über Susa nach der Mündung des Tigris, um die Karawanengüter von hier aus den Euphrat hinauf nach Babylon zu Wasser zu befördern. Zwischen Attock und den späteren Hafenorten am Schwarzen Meer und am Mittelmeer war das schon 3000 Jahre v. Chr. bestehende Babylon im frühen Altertum der bedeutendste Durchgangs- und Handelsplatz für die von China und Indien westwärts gehenden Waren. Von Babylon aus führten die Karawanenstraßen nordwärts durch Assyrien und Armenien zum Schwarzen Meere *(Pontus Euxinus)* und westwärts durch Syrien zum Mittelländischen Meere *(Mare Internum)* und durch Palästina nach Ägypten. Trotz ihrer hochentwickelten Industrie schlossen die Ägypter ihr Land gegen fremde Völker bekanntlich in ähnlicher Strenge ab, wie es die Chinesen taten; daher fehlten in Ägypten Handelsplätze, welche dem Zutritt fremder Kaufleute und dem Transithandel offen standen.

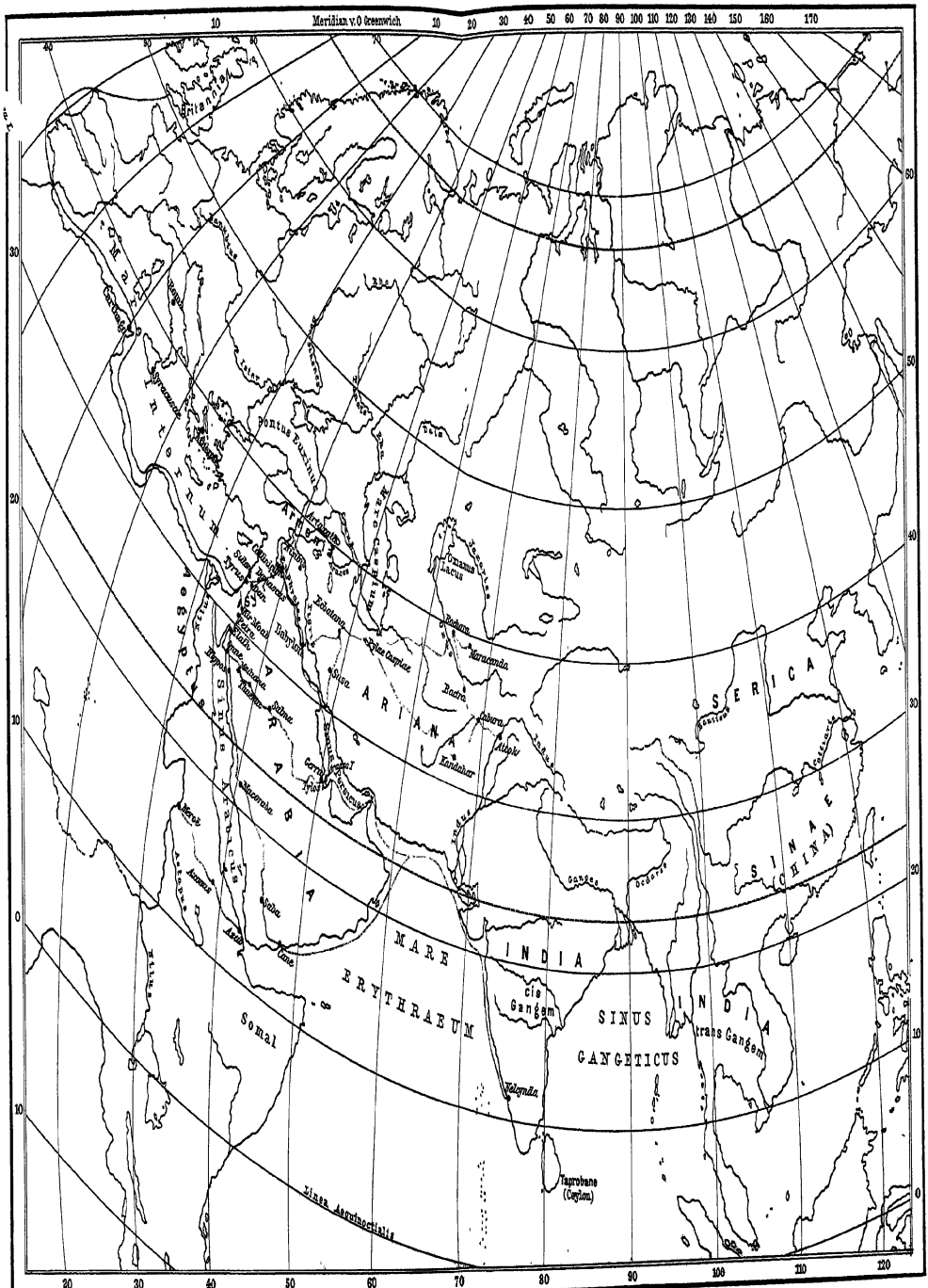
Während der ersten Blütezeit der Babylonier, ungefähr 2000 bis 1000 Jahre vor der christlichen Zeitrechnung, entwickelte sich ein lebhafter Karawanenhandel, der sich von China, Indien und Arabien bis nach Ägypten, Palästina, Syrien und dem *Pontus Euxinus* erstreckte.

Zu besonderer Bedeutung gelangte in diesem Zeitalter durch den Seeverkehr ihres südlichen Küstenlandes und begünstigt durch die tiefen Einschnitte des Persischen Meerbusens und des Roten Meeres, die Halbinsel Arabien. Ihre Bevölkerung trieb schon frühzeitig lebhaften Zwischenhandel mit indischen und ägyptischen Waren, die in arabische Häfen gelangten und von diesen aus mit Karawanen nordwärts nach Babylonien, Syrien und anderen Ländern gingen. Die hauptsächlichste Karawanenstraße vom südwestlichen Arabien nach Babylon, Damascus und Ägypten führte von Cane am Erythräischen Meere aus über Saba, Macoraba, Hippos und Onne nach Elath (dem jetzigen Akaba) an der nordöstlichen Spitze des Roten Meeres. Von dort ging die Straße östlich vom Jordan über Petra, Kir Moab, Ammonitis und Dan nach Damascus, nach Ägypten aber westwärts über Azab, Axomis und Meroe.

Eine allmähliche aber im Laufe der Zeit sehr bedeutende Erweiterung erfuhr der damalige Welthandel durch das ungefähr 15 Jahrhunderte vor der christlichen Zeitrechnung sich auf dem schmalen Küstenstriche Syriens ausbreitende Volk der Phönizier. Diese erwarben sich auf industriellen und Handelsgebieten eine hervorragende, als Seefahrer aber eine dominierende Stellung unter den Völkern ihrer Zeit. Die Phönizier waren das erste weitstrebende und erfolgreiche Kolonialvolk des Altertums und während vieler Jahrhunderte die hauptsächlichsten Inhaber und Beherrscher des Seeverkehrs. Sie begründeten oder erweiterten den Handel mit den Küstenvölkern des Mittelländischen Meeres, drangen durch die „Säulen des Herkules“ (Gibraltar) in das Weltmeer hinaus und erschlossen die Produkte Madeiras, der Kanarischen Inseln und der westlichen Küstenstriche Spaniens, Frankreichs, des britischen Inselgebietes und des Nordlandes bis zu den Bernsteingestaden des Baltischen Meeres.

Die Phönizier waren während ihrer nahezu eintausendjährigen hervorragenden Stellung im Seeverkehr die hauptsächlichsten Vermittler des Warenaustausches zwischen den Völkern des

DIE HANDELSSTRASSEN IM ALTERTUME.

(Der Gewürz- u. Spezereihandel im Altertume u. im Mittelalter.)

Morgenlandes und des Abendlandes. Ihre Handelsemporien Sidon und, vom 9. Jahrhundert an, Tyrus wurden zu Mittelpunkten des damaligen Welthandels[1]).

Der Seeverkehr der Phönizier erstreckte sich auch auf das Rote und das Erythräische Meer und von diesen aus in den Persischen Meerbusen. In diesem legten sie die Kolonien Arades und Tylos auf den jetzigen Bahrein-Inseln an. Diese Städte trieben vom 12. Jahrhundert bis zu ihrem Niedergange im 5. Jahrhundert vor Chr. bedeutenden Transithandel mit Waren von Indien und Ceylon nach Babylon, Damascus, Tyrus und Sidon und nach Ägypten. Eine Karawanenstraße führte von Gerra über Salma, Thaema und Madiana nach Elath und von dort auf den älteren Wegen nach Damascus, Tyrus und Sidon, sowie westwärts nach Ägypten, während der Handel nach Babylon von Arados und Tylos aus zu Wasser auf dem Euphrat oder Tigris ging.

Außer dem Schiffbau erreichten auch die Metall- und Glasindustrie, die Färbekunst und andere Gewerbebetriebe bei den Phöniziern eine hohe Entwicklung.

Eine ihrer zu großer Blüte und Machtentfaltung gelangten Kolonien, das im Jahre 846 vor Chr. gegründete Carthago, wurde schon im Laufe des folgenden Jahrhunderts die bedeutendste Rivalin des Mutterlandes.

Vom 6. bis 4. Jahrhundert vor Chr. erfuhr der Inlandhandel des westlichen Asiens eine teilweise Verschiebung durch das Emporkommen und die Macht des Perserreiches. Die alten, durch die von den Persern beherrschten Länder führenden Verkehrsstraßen wurden mit Sorgfalt gepflegt und vermehrt. Ein weiterer Wandel in den alten Heerstraßen des transkontinentalen Handels fand durch die Eroberungszüge der Griechen unter Alexander dem Großen zu Ende des 4. Jahrhunderts v. Chr. statt, mehr aber noch durch die im Laufe des 4. und 5. Jahrhunderts nach Christus stattfindenden Völkerwanderungen. Durch Kriegszüge und andere Störungen auf den alten Karawanenstraßen wurde der Handel vielfach auf den Strom- und Küstenverkehr gedrängt. Beim Wiedereintritt friedlicher Zu-

---

[1]) Bekanntlich lieferten die Phönizier um das Jahr 1000 vor Chr. auch dem Könige Salomo das Material zum Bau des Tempels in Jerusalem (1. Könige Kap. 5, 9 und 10, und 2. Chronica Kap. 2 und 9).

stände scheint der Handel indessen immer wieder auf die herkömmlichen Karawanenstraßen zurückgekehrt zu sein.

Er erfuhr aber im Laufe der Zeit und besonders im 6. und 7. Jahrhundert nach Chr. Abkürzungen. So gingen unter anderen die Produkte der Küstenländer Chinas und Indiens und der Inseln der indischen Meere zum Teil zu Schiff über den Golf von Bengalen und über Ceylon in die Handelsemporien des Persischen Meerbusens oder des Roten Meeres, von wo sie durch Küsten- und Stromverkehr auf dem Tigris oder Euphrat, oder aber durch Karawanen weiter nordwärts oder westwärts befördert wurden. Von den nördlicheren chinesischen oder indischen Ländern gingen die Karawanen durch das heutige Ost-Turkestan auf den S. 9 angegebenen ältesten Straßen durch die Oxusländer nach dem Araxes. Anstatt nun auf diesem Flusse direkt zum Phasis und dem Schwarzen Meere weiter befördert zu werden, wurden die Waren aufwärts bis Artaxata und von dort durch Karawanen durch Persien nach kleinasiatischen Häfen befördert. Auch wurde der alte Weg von Kandahar über den Nordrand der iranischen Hochebene, ebenfalls durch persisches Gebiet führend, von den Karawanen benutzt.

Zur Zeit des oströmischen Kaisers Justinian im 6. Jahrhundert nach Chr., als unter dem Sturme der Völkerwanderung das römische Weltreich in Trümmer ging, erlebte das Perserreich unter den Sassaniden eine neue Machtentfaltung. Diese beherrschten das gesamte Ländergebiet vom Kaspischen bis zum Arabischen Meere und von dem heutigen Afghanistan bis Syrien und Armenien, sie verbesserten die alten Heerstraßen und Karawansereien, hielten sie in gutem Zustande und förderten Handel und Verkehr, allerdings im eigenen Interesse, indem sie diese in die ihr Reich durchquerenden Straßen lenkten. Der vieljährige Wohlstand und große Luxus im römischen Weltreiche hatte den morgenländischen Handel mit Gewürzen zu ungewöhnlicher Höhe gebracht. Das damals bedeutendste abendländische Reich, das oströmische mit der Hauptstadt Konstantinopel, wurde von den Persern gezwungen, die nicht auf dem Seewege über das Mittelmeer aus dem Orient kommenden Güter aus oder über Persien zu beziehen und dafür erheblichen Transitzoll zu entrichten. Die wichtigsten persischen Stapelplätze und Zollstätten waren damals Artaxata am Araxes, Nisibis und südlich vom Tigris

Callinicum (Rakka) am Euphrat. Nach Artaxata kamen die Waren aus den Oxusländern über das Kaspische Meer nach Nisibis teils auf der südlich vom Kaspischen Meere führenden Karawanenstraße, teils von den Küstenländern längs des Persischen Meerbusens auf dem Wasserwege des Tigris oder des Euphrat. Auf den letzteren beiden Wegen gelangten während nahezu fünf Jahrhunderten die Spezereien Chinas, Indiens und des Malayischen Archipels über Ceylon, und zum Teil auch die Arabiens in die Abendländer. Zu dieser Zeit entstand auch der für die Folge so wichtige Levantehandel.

So lange das persische Reich bestand (bis in die Mitte des 7. Jahrhunderts nach Chr.), blieben die Versuche Justinians und seiner Nachfolger, das Transitmonopol der Perser mit Hilfe des überseeischen Handels von dem Durchgange durch persisches Gebiet abzulenken, erfolglos. Es gelang ihnen nicht, einen Seeverkehr zwischen Indien und Äthiopien anzubahnen, weil persische Kaufleute die indischen Märkte besuchten und imstande waren, Inder und Chinesen von dem Verkauf ihrer Waren an neue Kunden abzuhalten. Mit der Zeit jedoch gelang es den Griechen, große Warenbezüge zu Schiff von indischen Häfen und von Ceylon, besonders aber von den gewürzreichen Küstenländern des Arabischen Meeres in die ihnen gehörenden Hafenstädte Kolsum, Akaba und Berenice am Eingange des Roten Meeres zu bringen.

Um diese Zeit gab es drei große Karawanenstraßen von China nach dem Abendlande. Sie begannen in den Stromgebieten des heutigen Hoang-ho und des Jang-tse-kiang und passierten die Wüste Gobi. Von dieser aus führte die nördliche durch die Oase Chami, dann nordwärts längs des Tién-schan Gebirges durch die heutige Dsungarei am Balkasch-See und an der Stadt Talas vorüber, dann dem Syr-darja-Flusse folgend zum Aral-See und dem Kaspischen Meere.

Die mittlere Straße führte südlich vom Tién-schan Gebirge durch das nördliche Ost-Turkestan durch die Städte Chami, Turfan, Karaschar, Kutscha und Aksu nach Kaschgar, von dort weiter über den Terekpaß nach Ferghana und durch die Städte Samarkand, Bokhara und Merw nach Persien.

Die südliche Straße führte von der Wüste Gobi durch das südliche Ost-Turkestan und die darin gelegenen Städte Chotan

und Jarkand, dann über die Hochebene von Pamir und durch Afghanistan nach dem Pandschab (Indien) über die Pässe von Bamian und Gazni nach Multan. Die auf diesem Wege zum Abendlande gehenden Waren wurden von Multan den Indus hinab nach Daybal und von dort mit den von Indien und Ceylon kommenden Gütern auf dem Seewege weiter befördert.

Während des 7. und 8. Jahrhunderts nach Chr. trieben die Araber bedeutenden Seehandel mit Indien und China, besonders mit Gewürzen und Spezereien, die sie für den massenhaften Gebrauch der luxuriösen Höfe der Kalifen und der byzantinischen Kaiser lieferten. Die hauptsächlichsten Handelsemporien zwischen China und Arabien befanden sich damals auf der Halbinsel Malakka, wohin auch die Produkte von Java und anderen Sundainseln gebracht wurden. Später konzentrierte sich dieser Handel in der wahrscheinlich auf der Ostküste von Malakka gelegenen Stadt Kalah. Im 10. Jahrhundert nach Chr. bestand zwischen Kalah und der Stadt Siraf an der Ostküste des Persischen Meerbusens ein regelmäßiger von Arabern wie von Chinesen unterhaltener Handelsverkehr. Die Chinesen durchquerten von der Nordspitze der Insel Sumatra bis Ceylon den Golf von Bengalen.

Auch siedelten sich arabische Kaufleute auf der Malabarküste, auf Ceylon und in den indischen Küstenstädten an. Daybal an der Mündung des Indus war vom 8. bis 10. Jahrhundert nach Chr. der bedeutendste Handels- und Hafenort Indiens. Es war das hauptsächlichste Emporium für die Produkte des Indusgebietes und des Pandschab einerseits und Mesopotamiens, Persiens und Arabiens anderseits. Für die Erzeugnisse der nördlichen Länder Indiens war Multan am Dschelamstrome im Pandschab der erste größere Sammelplatz, überdem ein von den Hindus verehrter und vielbesuchter Wallfahrtsort.

Ferner wurden vom 8. Jahrhundert an Suhar und Maskat am Eingange zum Persischen Meerbusen, neben Daybal, bedeutende Konkurrenzhäfen für den indischen und chinesischen Handel mit den Abendländern, während Aden am Eingange zum Roten Meere der wichtigste Hafen und Handelsort für die Waren von Yemen, Hedschas, Äthiopien und Ägypten wurde.

Außerdem führten Karawanenwege von Indien nach Persien durch Seïstan, und ein anderer führte über Gazni und Kabul nach Afghanistan.

DIE HANDELSSTRASSEN IM MITTELALTER.

(Der Gewürz- u. Spezereihandel im Altertume u. im Mittelalter.)

Um den um die Mitte des 14. Jahrhunderts vor Chr. von den ägyptischen Pharaonen Sethos I. und Ramses II. schon einmal hergestellten Seeweg vom Roten zum Mittelländischen Meere wiederzugewinnen, versuchte der Pharao Necho gegen Ende des 7. Jahrhunderts vor Chr. einen neuen Kanal von Bubastis am Nil nach Patumos am arabischen Meerbusen zu bauen; er wurde aber erst um das Jahr 500 vor Chr. von Darius Hystaspis vollendet und von den Ptolomäern erweitert und verbessert, war aber vor Anfang der christlichen Zeitrechnung wieder versandet. Unter dem Kalifen Omar wurde der Kanal im 7. Jahrhundert nach Chr. von Kairo aus zum Roten Meere nochmals hergestellt, bestand dann aber kaum ein Jahrhundert.

Sonst aber gab es vom 7. bis zum 12. Jahrhundert nach Chr. mehrere Landwege über die heutige Enge von Suez. Der erste folgte der Richtung des alten versandeten Kanals vom Roten Meere nach Kairo, von wo aus die Güter auf dem Nil und auf Seewegen weiter gingen. War ein Passieren der Waren durch Alexandrien nicht erforderlich, so wurde die kürzere Route über den Isthmus von Kolsum nach Pelusium (Faramiah) vorgezogen. Damascus und Jerusalem waren damals bedeutende Handelsplätze, in denen auch ein Austausch der morgenländischen Waren mit den dorthin kommenden Kaufleuten von Mekka einerseits und von Tripolis, Beirut, Tyrus und Akkon andererseits stattfand.

Syrien und Ägypten waren vom 7. bis zum 12. Jahrhundert nach Chr. Ausgangspunkte für einen regen Seeverkehr längs der nordafrikanischen Küste bis nach Marokko und Spanien; besonders bedeutend wurde dieser Handel für Gewürze und Spezereien, obwohl er eine Zeit lang durch religiöse Gebote der Mohammedaner gegen den Verkehr mit christlichen Völkern beschränkt wurde. Ebenso blühte er bald bei den Griechen, die Gewürze und Spezereien, darunter wohl auch schon Rosenwasser und aromatisierte fette Öle von Antiochien, Alexandrien und Trapezunt nach Konstantinopel, Thessalonich und Cherson holten. Trapezunt war schon im 10. Jahrhundert nach Chr. ein bedeutender Stapelplatz für die Drogen Indiens und Arabiens, sowie für die Wohlgerüche Persiens. Die Griechen bezogen aber nur den eigenen sehr bedeutenden Bedarf an diesen Luxusprodukten, ohne damit weiteren Handel mit anderen Völkern zu treiben.

Vom 10. bis. 15. Jahrhundert nach Chr. lag der Mittelmeerhandel größtenteils bei italienischen Städten. Im 10. und 11. Jahrhundert waren Bari, Salerno, Neapel, Gaëta, und vor allem Amalfi, Pisa und Venedig die Hauptträger dieses Handels. Der zu hoher Blüte gelangte Levantehandel hatte vom 12. bis zum 15. Jahrhundert seinen Schwerpunkt in Venedig und Genua. In der Levante selbst war vom 12. bis 13. Jahrhundert während der Kreuzzüge Akkon an der Küste von Palästina der bedeutendste Handelsplatz. Als auch diese Stadt als letzter Besitz der Christen im Jahre 1291 in die Hände der Mohammedaner fiel, wurden Famagusta auf Cypern, für längere Zeit auch Lajazzo an der Meeresbucht von Alexandrette, bis zum 15. Jahrhundert die Hauptthandelsplätze in der Levante. Die letztere Hafenstadt war ein Knotenpunkt des Verkehrs der abendländischen und der aus Asien kommenden Kaufleute.

Bagdad und Basra am Euphrat, bis dahin die Hauptstapelplätze für den Transithandel, verloren gegen Ende des 13. Jahrhunderts ihre mehrere Jahrhunderte währende kommerzielle Bedeutung an die neu emporsteigende Hauptstadt Persiens, Tebriz, in der Nähe des Kaspischen Meeres. Als Ägypten im 13. und 14. Jahrhundert die feinen indischen Gewürze und Spezereien hoch besteuerte, wurde ihr Überlandtransport mehr und mehr durch Persien über Bagdad oder Tebriz nach Lajazzo und Trapezunt abgelenkt.

Im Persischen Meerbusen wurde während des 14. Jahrhunderts nach Chr. die Inselstadt Ormuz ein Emporium der von Indien und Ceylon nach dem Abendlande gehenden Waren und behauptete diese Stellung bis zur Eroberung durch die Portugiesen im Anfange des 16. Jahrhunderts. Die wichtigeren Häfen längs der Westküste Indiens waren damals Mangalore, Calicut und Quilon. Zu diesen gelangten aus dem Hinterlande Ingwer, Zimt, Cardamomen, Pfeffer, Nelken, Muskatnüsse, Sandelholz, Aloeholz, Indigo usw. in großer Menge, sowie von chinesischen Häfen und den Inseln der Indischen Meere reiche Zufuhren an diesen und ähnlichen Drogen.

Am Ende des 13. und am Anfange des 14. Jahrhunderts nach Chr. wurde der direkte Verkehr, und zwar mehr zu Lande als zu Wasser, zwischen Europa und China sehr rege. Die Karawanenstraßen durch das mittlere Asien waren unter dem

Schutze der Mongolen im allgemeinen sicher, und es war den Europäern auch der größere Teil des chinesischen Reiches zugänglich. In diese Zeit fällt auch der Aufenthalt des ersten europäischen Weltreisenden Marco Polo in China, Indien und den Inseln des Indischen Ozeans.

Nach der Mitte des 14. Jahrhunderts verminderte sich durch Unruhen und Eroberungszüge in Zentralasien der Überlandverkehr mit China. Tebriz blieb aber noch bis zur Auffindung des Seeweges um Afrika zu Ende des 15. Jahrhunderts für den Transithandel ein bedeutender Verkehrsort. Die Eroberung Konstantinopels durch die Türken im Jahre 1453 ermöglichte es ihnen, den Handel der Italiener über Trapezunt und die Krim zu unterbrechen und bald völlig abzuschneiden. Auch Cypern verlor um jene Zeit die frühere Bedeutung für den Levantehandel.

Dagegen hob sich der Handel Ägyptens am Ende des 14. und im Laufe des 15. Jahrhunderts nochmals bedeutend. Anstatt Aden wurde Dschidda, der Hafen Mekkas, der hauptsächlichste Knotenpunkt des Handels aus den indischen Meeren mit dem Abendlande. Von hier aus wurden schwere Waren zu Wasser, leichtere durch Pilgerkarawanen bis Tor auf der Sinaihalbinsel befördert. Ein Teil dieses Handels wurde wegen der hohen Besteuerung durch die Ägypter zeitweilig nach Syrien abgelenkt. Dieser Verkehr entwickelte sich durch die Einnahme von Lajazzo durch die Türken im Jahre 1347, sowie durch die Eroberung der Krim im 15. Jahrhundert noch für kurze Zeit weiter.

So erfuhren im Laufe mehrerer Jahrtausende der Handelsverkehr der Völker Asiens und später auch Afrikas und Europas und ihre im Laufe langer Zeiträume entstandenen Verkehrsstraßen manchen Wandel. Als endlich mit der Umschiffung Afrikas durch die Portugiesen im Jahre 1498 nach Chr., durch die Eroberung von Ormuz, dem Schlüssel zum Persischen Meerbusen, und durch ihren ausgedehnten Seeverkehr die herkömmlichen Handelswege nach dem Abendlande größtenteils auf neue Bahnen übergingen, verminderte sich nach und nach der alte Karawanentransport. Die einstigen wohlgepflegten Heerstraßen verfielen im Laufe späterer Jahrhunderte, die Schiffe der Meere ersetzten die herkömmlichen „Schiffe der Wüste", die Kamele der Karawanenzüge.

Vom 16. Jahrhundert an wurde das Meer die bevorzugte Heerstraße des Weltverkehrs. Damit verlor auch der für viele Jahrhunderte blühende und die Handelsmetropolen Italiens und anderer Mittelmeerländer bereichernde Levantehandel an Bedeutung.

Zahlreiche Trümmer prachtvoller Bauwerke von einstmals mächtigen Städten und Handelsplätzen, und die von dem Sande der Jahrhunderte bedeckten Spuren ehemaliger Heerstraßen und Karawansereien auf den weiten Höhen- und Steppenländern des westlichen Asiens und der arabischen Halbinsel bekunden der Nachwelt die einstmalige Größe und Handelsblüte der meistens nur noch dem Namen nach in der Geschichte fortlebenden Völker.

Die dem Welthandel als erste Grundlage dienenden Gewürze und Spezereien der Länder des südlichen Asiens und der Inselreiche der indischen Meere aber haben ihren Wert über allem Wandel der Menschengeschichte unvermindert forterhalten. Derselbe würzige Zimt, die Nelken, Muskatnüsse und Cardamomen, der Pfeffer und Ingwer und andere von alters her gebrauchte und hochgeschätzte Gewürze, Weihrauch und Myrrhe, Benzoe und ähnliches Räucherwerk, Campher, Sandel- und Aloeholz und andere in immer größerer Anzahl in Gebrauch gelangte wohlriechende Pflanzenstoffe gedeihen nach Jahrtausenden in den sonnigen Ländern und Inseln des Morgenlandes noch heute in urwüchsiger Fülle.

Sie werden aber nicht mehr in langen Karawanenzügen über die asiatischen Hochländer und Steppen dem Abendlande zugeführt, sondern durch die schmucken Segler und eilenden Dampfer der Weltmeere und durch die Güterwagen auf den die Kontinente umspannenden Stahlschienen in alle Länder getragen, um in ursprünglichem Zustande oder in konzentrierter, durch die Destillierapparate der modernen chemischen Industrie geläuterter Form, in der Hütte wie im Palast, den Menschen nutzbar zu sein.

Allgemeine Geschichte der ätherischen Öle.

Wie sich jeder Zweig auf dem weiten Gebiete naturwissenschaftlicher Forschung im Laufe der Zeit von dem Stamme des gemeinsamen Ursprunges gesondert hat, so ist das auch bei den in diesem Buche behandelten Pflanzenprodukten der Fall. Ist die rechte Kenntnis und Verwertung der in neuerer Zeit als ätherische Öle bezeichneten Pflanzenstoffe auch erst in späteren Zeitaltern gewonnen worden, so ist deren Bedeutung wohl schon der Wahrnehmung der ältesten Völker nicht entgangen. Gewiß zogen nicht nur die Anmut und Farbenpracht der Blüten, sondern auch die Mannigfaltigkeit der Wohlgerüche der im südlichen Asien in reicher Fülle prangenden Vegetation die Wißbegierde nicht weniger an, als die Benutzung der Pflanzen für die Zwecke der Ernährung oder der Bekleidung. Und gerade die dem Geruchs- und Geschmackssinne auffallenden würzigen Pflanzen und Pflanzengebilde dürften schon frühzeitig als besonders wertvolle Stoffe die Aufmerksamkeit der Menschen in besonderem Maße auf sich gezogen und zu ihrer Verwertung, Gewinnung und Bearbeitung für längere Aufbewahrung angeregt haben.

Zwar berichten die ältesten Urkunden der Geschichte über die Anfänge menschlicher Gewerbtätigkeit nur von den Herstellungsweisen der für die Jagd, für die Bebauung des Ackerbodens und für die Sammlung und Zubereitung der Nähr- und Nutzstoffe erforderlichen Gerätschaften, indessen dürften die Erfordernisse der Selbsterhaltung, sowie auch des Wohlbefindens, die Findigkeit der Menschen schon früh auf die Nutzbarmachung des Feuers für die Zubereitung von Nahrungsmitteln und die Gewinnung von Naturprodukten hingeleitet haben. Es mag langer Zeiträume bedurft haben, bis das Feuer für die Dauerbarmachung

von weniger haltbaren Nähr- und Nutzstoffen oder für die Scheidung des Angenehmen vom Widerlichen zur Anwendung kam, und bis es gelang, von dem nach der Mosaischen Urkunde schon seit der Sintflut bekannten edlen Weine den belebenden „Weingeist", sowie von den Gewürzen und Balsamen das „subtile Prinzip", das Aroma, auszutreiben und zu sondern. Das aber bekunden schon die ältesten Dokumente der Geschichte, daß die Gewürze zu den frühesten Tausch- und Handelsartikeln des Altertums gehörten, und daß sie als den Göttern angenehme Naturprodukte zu Weihopfern im religiösen Kultus und zur Einbalsamierung der Toten gebraucht wurden.

Gerade dieser Gebrauch der Gewürze und aromatischen Pflanzengebilde durch die im Altertum als Förderer und Träger der Naturkenntnis hervorragenden Klasse der Priester legt die Wahrscheinlichkeit nahe, daß ihr Können und Wissen schon frühzeitig auch auf die Gewinnung und Zubereitung der zum Opferdienste und zur Einbalsamierung benutzten Spezereien gerichtet war. Ob dafür und für die Darstellung der aromatischen Prinzipien, also unserer jetzigen ätherischen Öle aus den Pflanzen, Anfänge schon vor der Zeit der Hindus und der Ägypter gemacht worden sind, läßt sich aus den ältesten Urkunden nicht erkennen; selbst die Bibel enthält bei ihrer sonstigen großen Reichhaltigkeit hinsichtlich der Gebräuche des jüdischen Volkes keine anderen Angaben als die, welche eine Kenntnis und den Gebrauch der Gewürze und Spezereien der verschiedenen Länder bekunden. Die frühe Gewinnung und Verarbeitung der gewöhnlichsten Metalle läßt aber auf eine ebenso frühe und mannigfache Benutzung von Feuerherden und Kochgerätschaften schließen, die wohl auch allmählich zu primitiven Versuchen für die Gewinnung des Weingeistes vom Weine, des „Geistes" von gegorenem Honig und Fruchtsäften, der aromatischen Prinzipien von Gewürzen, Balsamen und Harzen und damit zu den ersten Stadien der Destillierkunst geführt haben dürften.

In der Geschichte werden die Anfänge der kulturellen Entwicklung in die von einem milden Klima und einer üppigen, an würzigen Produkten reichen Pflanzenwelt begünstigten Bergländer des mittleren und südlichen Asiens gelegt. Unser Wissen über die ersten in diesen Ländern erstandenen Völker beruht auf sagenhaften Überlieferungen. Über ihre gewerblichen und

technischen Leistungen ist der Nachwelt wenig sichere Kunde verblieben.

Der Zeit nach sind wahrscheinlich die Chinesen und die Arier die ältesten Völkerstämme. Durch eine sehr frühzeitige und verhältnismäßig hohe gewerbliche und kulturelle Entwicklung sowie durch hinterlassene Kunstwerke und Schriftstücke, haben aber die Ägypter zuerst klare und feste Gestalt unter den frühesten Völkern des Altertums gewonnen und stehen dadurch im allgemeinen an den Portalen der Geschichte.

Wohl haben die Chinesen und Inder auf gewerblichen und vielleicht auch auf naturwissenschaftlichen Gebieten bedeutende Fertigkeiten erlangt, sie haben aber durch ihren Abschluß gegen die Außenwelt und durch die Geheimhaltung des eigenen Wissens und Könnens einen wenig nachhaltigen Einfluß auf andere Völker ausgeübt. Die ältesten Zeugnisse über naturkundige Fertigkeiten sind die in der Sanskritliteratur der Inder überkommenen Schriften der *Ayur-Vedas* (Buch der Lebenskunde) des Charaka und Susruta[1]). Über das Alter dieser Dokumente fehlen, wie bei so vielen Schriften des frühen Altertums, sichere Anhaltspunkte. Möglich, daß sie erst in späterer Zeit nach Überlieferungen niedergeschrieben worden sind[2]); aus ihnen ist indessen die Annahme zulässig, daß die Inder die Gärung, primitive Destillationsgeräte und damit gewonnene Destillate kannten. Als destillierte Öle sind in dem Werke Rosenöl, Schönus(Andropogon)öl und Calmusöl erwähnt[3]).

---

[1]) Susrutas *Ayur-vedas, id est medicinae systema a venerabili D'hanvantare demonstratum a* Susruta *discipulo compositum. Nunc primum ex Sanscrita in Latinum sermonem vertit, introductionem, annotationes et rerum indicem adjecit* Dr. Fr. Hessler, Erlangae 1844.

The Susruta, *or System of medicine, taught by Dhanvantari and composed by his disciple* Susruta. Published by Sri Madhusudana-Gupta, Prof. of medicine at the Sanscrit College at Calcutta. Calcutta 1835. 2 Vol.

[2]) Lassen, Indische Altertumskunde. 1. Aufl., Band **2**, 551.

J. F. Royle, *An essay on the antiquity of Hindoo medicine.* London 1837. Deutsche Ausgabe von Wallach und Heusinger, Das Altertum der indischen Medizin. Kassel 1839. S. 45.

Allan Webb, *The historical relations of ancient Hindôo with Greek medicine.* Calcutta 1850. p. 45.

Zeitschrift der Deutsch. Morgenländ. Gesellsch. **30** (1876), 617 und **31** (1877) 647.

[3]) Susruta's *Ayur-vedas.* Editio Hessler. Erlangae 1844, p. 111 u. 130.

Aus den Dokumenten der alten Perser ergibt sich, daß auch diesen die Destillation und Destillationsgeräte bekannt waren[1]).

Das Volk, über dessen Pflege von Gewerben, Künsten und Wissenschaften wir die früheste sichere Auskunft besitzen, sind die Ägypter, deren Geschichte nahezu bis auf 4000 Jahre vor der christlichen Zeitrechnung zurückgeht. In dieser langen Kulturentwicklung gelangten Gewerbe, Künste und ein bis nach Indien, Babylonien, Syrien, Äthiopien und anderen Ländern gehender Handel wohl erst allmählich auf die noch von der Nachwelt bewunderte Höhe. Die Ägypter waren wohlvertraut mit der Gewinnung und Bearbeitung der Metalle, der Herstellung und Benutzung von Feuerherden und Destillierapparaten, der Destillation des Weines und des Cedernharzes[2]). Sie kannten die Bereitung der Soda, des Alauns, des Essigs[3]), der Seife, des Leders und waren bewandert in der Herstellung und dem Gebrauche von Farben und in der Glasindustrie. Die Ägypter benutzten das Cedern(Terpentin)öl[4]), das Kolophonium[5]), und gewannen pflanzliche Aromata, vielleicht schon als destillierte Öle.

Die Denkmäler der Baukunst, die in den Pyramiden gefundenen Mumien, die gewerblichen Kunstwerke bekunden die Kultur der Ägypter noch mehr, als die wenigen verbliebenen, der ältesten Zeit ihrer Geschichte angehörenden schriftlichen

---

[1]) Gebri *de alchemia libri tres.* Argentorati arte et impensa. Io. Grieninggeri anno 1529.

Chr. G. Schmieder, Geschichte der Alchemie. Halle 1832, S. 34.

[2]) Aetii medici graeci *ex veteribus medicinae tetrabiblos.* Editio Aldina. Veneti 1547, fol. 10.

[3]) 4. Buch Mose Kap. 6, 3.

[4]) Herodoti *historiae* II, 85.

Pedanii Dioscoridis Anazarbei, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. Lipsiae 1829. Lib. 1, cap. 34, 39, 80, 95, 97.

Plinii Secundi, *Naturalis historiae libri 37.* Liber 15, cap. 6 u. 7, und liber 16, cap. 22.

Scribonii Largi, *Compositiones medicamentorum.* Editio Schneider, p. 323.

Theophrasti Eresii *opera, quae supersunt omnia. Historia plantarum.* Editio Wimmer. Parisii 1866. Liber 9, cap. 3.

[5]) Pedanii Dioscoridis Anazarbei, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. Lipsiae 1829. Vol. 1, p. 660 und Vol. 2, p. 639.

Urkunden. Auch im Schiffbau und im Handelsverkehr mit benachbarten Ländern haben die Ägypter schon Bedeutendes geleistet.

Wie die Schriften der Ägypter meistens verloren gegangen sind, so sind auch die von ihnen wohl entwickelten Gewerbe und Kunstfertigkeiten der Nachwelt zum Teil abhanden gekommen und erst in späteren Zeitaltern von neuem wieder erworben worden. Wie weit die Naturerkenntnis der Ägypter mit ihrem technischen und gewerblichen Können im Einklang stand, läßt sich aus der literarischen Hinterlassenschaft weit weniger ermitteln, als dies für ihre astronomischen und mathematischen Kenntnisse und für die auf den Gebieten des Landbaues, der Architektur und kunstgewerblicher Leistungen möglich ist. Es ist indessen nicht außer Acht zu lassen, daß für die im Altertum vorhandene Gewerbe- und Kunstfertigkeit, selbst auf den Gebieten der Metalle, des Glases, der Färberei usw., der Besitz wirklicher theoretischer Kenntnisse keine unerläßliche Voraussetzung war. Haben sich die Hindus, die Ägypter, die Assyrer, die Babylonier und die Phönizier im Laufe der Jahrhunderte diese auch nur mangelhaft angeeignet, so haben sie, wie die alten Chinesen, auf allen praktischen Gebieten, bei guter Naturbeobachtung, Bedeutendes geleistet. Die Ägypter vor allen waren während und auch noch nach ihrer Blütezeit die Lehrer anderer Völker, und gleich einem letzten Abendrot leuchteten die letzten Bildungsstätten Ägyptens noch lange in das klassische Zeitalter der Hellenen und der Römer hinaus.

Die naturwissenschaftlichen Kenntnisse und die technischen und künstlerischen Leistungen der Hebräer und der Griechen, und mittelbar auch noch der Römer, wurzelten in ägyptischer Kultur und entsprangen ägyptischen Quellen. Allein die Griechen waren, wie die Juden, in ihrer Naturauffassung weniger für praktische Ziele als für das Ideale veranlagt, sie experimentierten nicht und waren nicht auf die gewerbliche Ausnutzung der erworbenen Naturerkenntnis bedacht. Die hellenischen Naturphilosophen und Schriftsteller sammelten, ordneten und bewahrten das überkommene Wissen, ohne es der praktischen Verwertung zuzuführen oder in der Richtung Neues hinzuzufügen.

Die Griechen waren aber mit den von den Ägyptern überkommenen Künsten wohl bekannt, sie kannten die Gewinnung

und Bearbeitung der Metalle, die Glasbereitung und andere Gewerbe, trieben indessen meistens Tauschhandel mit Naturprodukten. Die aus dem Orient bezogenen Gewürze waren auch bei ihnen für Räucherungen, für kosmetische und sanitäre Zwecke geschätzt, ob aber die von den Ägyptern und Persern wohl schon in primitiver Weise betriebene Destillation auch den Griechen bekannt oder von ihnen ausgeführt wurde, ist aus der Literatur nicht ersichtlich. Es ist dies indessen nicht unwahrscheinlich, da die Arzneikunst und Schönheitspflege bei den Griechen kaum weniger in Ansehen stand als bei den Ägyptern. Bei der Neigung der späteren Griechen für Wohlgerüche und zum Luxus in Kleidung und Nahrung waren Spezereien bei ihnen viel in Gebrauch. Die gepriesenen Düfte des Morgenlandes, vor allen des Sandelholzes (ξύλα ἰνδικά), durften bei Festgelagen nicht fehlen. Die Griechen bezogen daher durch Tauschhandel die Aromata ihrer Zeit, überließen indessen in späterer Zeit deren Herbeischaffung und den Seehandel anderen Völkern.

Als sich die hellenische Kultur westwärts ausbreitete und die Grundlage der römischen wurde, da gingen nicht nur das naturwissenschaftliche Vermächtnis des Morgenlandes, sondern auch griechischer Geist und griechische Methode in der Naturanschauung auf das emporstrebende Abendland über. Die Römer erweiterten auf ihren Eroberungszügen die Kenntnis der Naturprodukte des Orients; diese gelangten auf den herkömmlichen Handelsstraßen und schließlich durch Schiffsverkehr nach dem glanzvollen Rom. Die feinsten Gewürze des Orients fanden ihren Weg nicht nur in die Küchen, sondern auch als wohlriechende, der Sinneslust dienende Salben, Balsame, Räucherwerke und Parfüme in die Luxusstätten der römischen Aristokratie. Ob dafür nur aromatisierte fette und nicht auch einige nach ägyptischen und persischen Traditionen destillierte Öle Verwendung gefunden haben, ist aus der Literatur der Römer nicht mit Sicherheit zu erkennen. Wohl aber ist anzunehmen, daß sie nicht nur in der Kochkunst, sondern auch in den Künsten der Bereitung feiner Toilettepräparate, aromatischer Salben und Öle Bedeutendes geleistet haben. Wie gut und umfassend um jene Zeit die Naturkunde und auch die Drogenkunde gepflegt wurden, geht unter den verbliebenen Schriften der Römerzeit

vor allen aus denen des Dioscorides[1]), des Plinius[2]) und des Claudius Galenus[3]) hervor.

Wohl hatten die Römer treffliche Beobachter der Naturdinge und gleich gute Kompilatoren des Wissens der eigenen Zeit und der Vorzeit, im allgemeinen aber kamen sie wenig über die äußere Erkenntnis der Dinge und über das überlieferte Wissen hinaus und haben an der praktischen Ausgestaltung und Bereicherung der Naturwissenschaften, der Arzneikunde und der Destillierkunst nur geringen Anteil gehabt.

Als dann nach dem Niedergange der hellenischen und römischen Kultur eine Jahrhunderte lange Winterstarre in dem Kulturleben der Menschheit eintrat, da dürften auch viele der früheren Errungenschaften auf gewerblichen und Kunstgebieten

---

[1]) Pedanius Dioscorides war für die Drogenkunde der erste bedeutendere Schriftsteller des christlichen Zeitalters. Zu Anfang des ersten Jahrhunderts in Anazarbus im südöstlichen Teile Kleinasiens geboren, bereiste er als Arzt mit den römischen Heeren verschiedene Länder. Die in der zweiten Hälfte des Jahrhunderts von ihm verfaßte Arzneimittellehre ist das gründlichste derartige Werk des Altertums und galt bis weit in das Mittelalter als maßgebende Autorität, die in Vorlesungen auf den Universitäten bis zur Zeit Luthers noch kommentiert wurde, wie das in Wort und Schrift noch von Melanchton und Valerius Cordus um die Mitte des 16. Jahrhunderts an der Universität zu Wittenberg geschah.

Von den von Dioscorides in der zweiten Hälfte des ersten Jahrhunderts verfaßten Schriften sind vor allen von Wert die fünf Bücher *„De materia medica“* und die als 6. und 7. Buch jenen hinzugefügte *„Alexipharmaca et theriaca“* (Mittel gegen Pflanzen- und Tiergifte). Diese und andere, mehr apokryphe Schriften sind im Laufe der Jahre vielmals und in vielen Sprachen herausgegeben und erläutert worden. Einige der ältesten Ausgaben sind ein in der Bibliothek in Leyden befindliches Manuskript in arabischer Sprache, etwa um das Jahr 940 nach Chr. verfaßt, eine sehr seltene griechische Ausgabe, gedruckt *apud* Aldum Manutium, Veneti 1499, und eine lateinische von J. Allemannum de Medemblich, gedruckt in Colle 1503. Einige der besseren Übersetzungen und Kommentare sind:

Pedanii Dioscoridis Anazarbensis: *de materia medica libri quinque.* Jano Coronario medico physico interprete. Basiliae 1529.

Valerii Cordi Simesusii *Annotationes in* Pedanii Dioscoridis Anazarbei *de materia medica libros quinque, longe aliae quam antea sunt haec sunt emulgatae. Ejusdem historia stirpium libri quatuor, et de artificiosis extractionibus liber* etc. Translatio Ruellii. Francofurtum ad Moenum 1549. Editio Gessnerii 1561.

Pedanii Dioscoridis Anazarbei *de medicinale materia medica libri sex,* Joanno Ruellio *Suessionensi interprete. Accesserunt priori editioni* Valerii

mehr oder weniger abhanden gekommen sein. Auf der Grenzscheide des Altertums und des Mittelalters trat eine neue Kulturepoche der Menschheit in die Welt. Sonderbarerweise wurden zurzeit die Mohammedaner die Vorboten einer neuen Zivilisation, obwohl sie in dem Glauben, daß der Koran die ganze menschliche Weisheit umfasse, die überlieferten Kunst- und Literaturschätze mit Feuer und Schwert zerstört haben sollen. Das arabische Volk hat zu der späteren sogenannten arabischen Kulturperiode nur wenig beigetragen. Diese hatte ihre Wurzeln in der ägyptischen Schule von Alexandrien, von der die griechische Geistesbildung durch die Vermittlung der Syrer und Perser, sowie durch die der kleinasiatischen Griechen zu dem späteren Völkerkonglomerate der Mohammedaner gelangte. Dieses umfaßte fast alle von ihnen während des 8. und 9. Jahrhunderts unterworfenen Völker von den „Säulen des Herkules" im Westen bis zu dem „Meere der Finsternis" im Osten, wie die Araber Gibraltar und den Indischen Ozean nannten. Sie verstanden es, die unter-

---

Cordi Simesusii *Annotationes doctissimi* in Dioscoridis *de medica materia libros* Euricii Cordi *judicium de herbis et simplicibus medicinae; ac eorum quae apud medicos controverruntur explicatio.* Francofurti 1543.

Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia. Commentarii in sex libros* Pedacei Dioscoridis *de materia medica.* Veneti 1554.

Πεδακίου Διοσκορίδου Ἀναζαρβέως περὶ ὕλης ἰατρικῆς βιβλία oder Pedacei Dioscoridis Anazarbei *opera quae extant omnia. Ex nova interpretatione.* Jani-Antonii Saraceni, Lugduni Medici, Francofurti 1578 und 1598.

Eine lateinische Übersetzung der *libri de materia medica* des Dioscorides war schon im Jahre 1478 und eine griechische Ausgabe um nahezu dieselbe Zeit in Köln erschienen.

Eine neuere auch für diese Arbeit benutzte Ausgabe der Materia medica des Dioscorides ist die in der Kühnschen Sammlung: *Medicorum graecorum Opera quae extant* erschienene Bearbeitung von Prof. Curtius Sprengel. Leipzig 1829. Band 25; in zwei Teilen. Der erste Teil enthält: *„De Materia medica libri quinque"*, der zweite Teil: *„Liber de venenis eorumque precautione et medicamentione"* (p. 1—338) und „*Commentarius* in Dioscoridem" (p. 340—675).

[2]) Plinii Secundi *Naturalis Historiae libri* 37. Recognovit atque indicibus instruxit Ludovicus Janus. Lipsiae 1859.

Die Mehrzahl der in dieser Schrift gemachten Zitate bezieht sich auf die Ausgabe von Littré. 2 Bände. Paris 1877.

[3]) Claudii Galeni *Opera omnia.* Editio Kühn in 20 Bänden. Lipsiae 1821—1823. Darunter besonders: *De simplicium medicamentorum temperaturis et facultatibus libri* XI.

jochten Völker dem Islam zuzuwenden, und da der Koran nicht nur das religiöse, sondern auch das bürgerliche Gesetzbuch war, so gelangten mit ihm auch die arabische Sprache und Schriftweise von Land zu Land. Sie wurde die gemeinsame Sprache der Bekenner des Islam und zum Teil auch die Schriftsprache der damaligen gebildeten Welt, ähnlich wie es später die lateinische Sprache für das christliche Mittelalter wurde.

Durchdrungen von den Vorstellungen der griechischen Gelehrten der alexandrinischen Schule erlebte das Studium der Naturwissenschaften bei den Arabern vom 9. Jahrhundert an eine Wiedergeburt. Mathematik, Astronomie, Alchemie und Medizin fanden rüstigen Weiterbau, und bei dem Hange des Mohammedanismus zum Wunderglauben reiften mit den Fortschritten in den Naturwissenschaften die Alchemie und Magie oder Nekromantie, in enger Beziehung zur vermeintlichen Metallverwandlung und zur Arzneikunst, jenen wunderlichen, die gesamte Menschheit Jahrhunderte lang durchdringenden mythischen Glauben an den Stein der Weisen und an eine Universalarznei, welche Elend und Krankheit aus der Welt bannen sollten.

Vor allen war es der einflußreichste und hervorragendste Gelehrte seiner Zeit Geber (Dschabir), der diesen Wunderglauben entwickelte und für viele Jahrhunderte festigte[1]). Zur Zeit als Bagdad, Bassora und Damascus Hauptpunkte des damaligen Handels waren, gab es kein Volk, welches gewandter und produktiver in Gewerben und Künsten und auch in der Naturkunde war als die Araber. Ihre Handelsbeziehungen

---

[1]) Gebri *„Summa perfectionis magisterii.“* Ex bibliotheca vaticana exemplari. Gedani 1682. Lib. IV, p. 156—178. — Alchemiae Gebri Arabis libri excud. Joh. Petrius, Nuerembergensis, Bernae 1545. Lib. 2, cap. 12. — Torbert Bergmann *„De primordiis chemiae.“* Upsala 1779. § 3D und § 4C. Editio Hebenstreit. Lipsiae 1787.

Neben den ursprünglich in arabischer Sprache geschriebenen Schriften Gebers sind in der Folgezeit unter diesem berühmten Namen weitere und vermutlich erst später in griechischer und lateinischer Sprache verfaßte Werke als von Geber herstammend bis zur Neuzeit angenommen worden. M. Berthelot hat indessen (*Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du moyen-âge* Paris 1889, und *Revue des deux mondes,* 15. September und 1. Oktober 1893) den apokryphen Charakter dieser Schriften, darunter auch der *„Summa perfectionis magisterii“* (nachweislich nicht vor der Mitte des 14. Jahrhunderts geschrieben) nachgewiesen.

erstreckten sich nahezu bis zu allen damals bekannten Ländern, und die Verbreitung, Benutzung und Kenntnis der Gewürze und Spezereien des Morgenlandes, sowie die Bereicherung der Heilmittelkunde fand durch sie große Förderung.

Bei der geschickten Verwertung und dem regen Weiterbau des überkommenen Wissens haben die Araber mit der hermetischen Kunst auch die Destillierkunst eifrig betrieben und wesentlich gefördert[1]).

Schon die im 4. Jahrhundert nach Chr. lebenden alexandrinischen Gelehrten Synesios von Ptolomais[2]) und Zosimos von Panopolis[3]) haben die Destilliergeräte und Destillierweisen der Ägypter anschaulich beschrieben, und der zu Anfang des 6. Jahrhunderts nach Chr. in Konstantinopel lebende Arzt und Schriftsteller Aëtius von Amida beschrieb die Bereitung empyreumatischer Öle durch absteigende Destillation *(Destillatio per descensum)*[4]). Über diese und die *Destillatio per ascensum* oder aufsteigende Destillation wurde schon von Geber berichtet. Nach Portas Angabe in seiner um das Jahr 1567 verfaßten Schrift *„De destillatione"*)[5]), sowie auch nach den Angaben

---

[1]) Hermannus Conringius, *De hermetica Aegyptiorum vetere et Paracelsiorum nova medicina libri duo.* Helmstadt 1648. Lib. II, cap. 4.

Torbert Bergmann, *Historiae chemiae medium seu obscurum aevum.* Editio Hebenstreit. Lipsiae 1787, Vol. 4.

Schmieders Geschichte der Alchemie. Halle 1832, S. 85 und folgende.

[2]) Synesii *Tractatus chymicus* ad Dioscoridem. In Fabricii *biblia graeca.* Tom. 8.

[3]) „Et quid plura moramur? Unus Zosimos Panopolites libro *περὶ ὀργάνων καὶ καμίνων* loculente ad oculos nobis sistit antiquorum illa vasa destillationibus accommodata; postquam enim jussisset candidatos artis id agere ut ipsis ad manus esset *βίκος ὑέλικος σωλὴν ὀστράκινος λοπὰς καὶ ἄγγος στενόστομον,* mandassetque *ἐπὶ ἄκρα τῶν σωλήνων βίκους ὑέλου μεγάλους παχεῖς ἐπιθεῖναι, ἵνα μὴ ῥαγῶσιν ἀπὸ τῆς θέρμηστ τοῦ ὕδαος* tandem, ut clarius sese explicit, ipsas vasorum figuras appingit, quarum nonnullas licet rudiori manu exaratas ex bibliotheca regis christianissimi, et illa D. Marci Venetiis, libuit hic in gratiam curiosorum adjicere." (O. Borrichius *„Hermetis Aegyptiorum et chemicarum sapientia"* ab Hermanni Conringii *animadversionibus vindicata.* Hafniae 1674, p. 156).

Ausführliche Angaben über die Destillationsberichte des Zosimos finden sich auch in Höfers *Histoire de la chimie.* 2. Edit. 1866. Tom. 1, p. 261—270.

[4]) Aetius *„βιβλία ἰατρικὰ ἑκκαίδεκα"*, *Libri medicinales sedecim.* Editio Aldina 1533, fol. 10. — Siehe auch Anmerkung 1, S. 74.

[5]) Siehe S. 48, Note 3.

anderer Schriftsteller des 16. Jahrhunderts, haben die arabischen Ärzte und Laboranten zur besseren Abkühlung des Destillates das Kühlrohr *(Serpentina)* und für die Destillation des Weines eine Art fraktionierter Destillation eingeführt[1]).

Die Araber übertrugen das medizinische und alchemistische Wissen und den Mystizismus der hermetischen[2]) Künste ihrer Zeit auf das südwestliche Europa, sie waren die vornehmsten Begründer und Förderer der für Jahrhunderte geltenden Lehre der Transmutation der Metalle, der Erschließung einer „Quintessenz" aus den Gebilden der organischen Natur, des in unzähligen Experimenten gesuchten *„lapis philosophorum"*. Durch diesen in die ärztliche und theosophische Welt des Mittelalters hineingetragenen Glaubenssatz und durch das damit herbeigeführte Forschen nach imaginären Phantomen legten die Araber den Grund für den auf empirischem Wege allmählich gewonnenen Erwerb praktischer chemischer Kenntnisse und zahlreicher Tatsachen und Produkte, die unerläßliche Bausteine für das spätere chemische Wissen wurden. Die Araber begründeten im Laufe des 9. und 10. Jahrhunderts als Pflanzstätten der Forschung und der Gelehrsamkeit die Hochschulen zu Cordova, Sevilla und Toledo, die von Wißbegierigen und Adepten aller Länder besucht wurden, um Medizin, Magie und Nekromantie zu studieren.

Die Arzneimittelkunde und damit auch die Destillierkunst der Araber erreichte ihre höchste Entwicklung und reichhaltigste Literatur vom 8. bis zum 11. Jahrhundert. Über die beträchtliche Anzahl der Schriftsteller, deren Werke mehr oder weniger vollständig der Nachwelt verblieben sind, besteht indessen hinsichtlich ihrer Lebenszeit und Schriften keine sichere Überlieferung; von den letzteren sind viele apokryph und die wirklichen Verfasser nicht mit Sicherheit bekannt. Die darüber bestehenden Angaben der betreffenden Geschichtsliteratur stehen vielfach in Widerspruch, und nicht wenige Zeitangaben variieren um ein oder mehrere Jahrhunderte.

Die für die Geschichte der Destillation als urkundliche Quelle wichtigsten Schriften der arabischen Kulturepoche begannen mit

---

[1]) Siehe Abbildung S. 45.

[2]) Die Bezeichnung „spagyrische" Kunst (von *σπάω* und *ἀγείρω*) ist erst zur Zeit des Paracelsus in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts in Brauch gekommen.

denen Gebers um das 9. Jahrhundert nach Chr. Vom 12. Jahrhundert an wandten sich die arabischen Laboranten ganz der Metallveredelung, dem Suchen nach dem *lapis philosophorum* zu.

Während dieser etwa vierhundertjährigen Epoche der vorzugsweise der Arzneimittelkunde geltenden Naturforschung haben es die Araber in der Destillierkunst und der Herstellung destillierter Wässer und mancher destillierter Öle offenbar zu einer beträchtlichen, später wieder abhanden gekommenen Fertigkeit gebracht. Diese Kenntnis der Destillation, der Destilliergeräte und der Destillate bekundet die erhaltene medizinische und alchemistische Literatur vielfach.

Seit der Zeit der Ägypter zeigt zuerst wieder Geber in den verbliebenen Fragmenten seiner Schriften, wie schon auf S. 24 erwähnt, eine für jene Zeit gute Kenntnis der Destillation, der trockenen sowohl wie der mit Wasser, und zwar aus Glasgeräten und solchen aus glasiertem Ton. Nächst Geber war wohl Mesue der Jüngere, dessen Lebenszeit zwischen dem 8. und 10. Jahrhundert nach Chr. angegeben wird, der früheste unter den bedeutenderen arzneikundigen arabischen Schriftstellern. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß es mehrere Autoren dieses Namens gegeben hat, und daß auch andere ihre Schriften unter diesem berühmten Namen veröffentlicht haben, oder daß in späterer Zeit Verwechslungen der Namen und der Schriften stattgefunden haben.

Mesues bedeutendste und für viele Jahrhunderte als das maßgebende Arzneibuch geltende Schrift war das *Antidotarium* seu *Grabaddin medicamentorum compositorum* libri XII. In dem 12. Kapitel *„De oleis"* [1]) ist auch die Gewinnungsweise der Öle beschrieben. Die Mehrzahl waren aromatisierte mit fetten Ölen bereitete, nur Wacholderholz- und Erdpechöl wurden durch trockene Destillation dargestellt und diese genau beschrieben. Nach Bergmanns Angabe soll Mesue auch destilliertes Rosen- und Bernsteinöl gekannt haben [2]).

---

[1]) Editio Veneti 1502, fol. 80.

[2]) „Mesue medicamentorum plurimorum inventione magnam famam et nomen evangelistae pharmacopolarum consecutus est; durantque hodie nunc in officinis nostris compositiones nonnullae, quae ille primus descripsit." — „Mesue aquam destillatam rosarum, oleum ex succino et lateribus tamquam veteribus nota memorat." (Torbert Bergmann, *Historiae chemiae medium seu obscurum aevum.* Editio Hebenstreit. Lipsiae 1787, p. 7).

Für die Kenntnis und den Gebrauch destillierter Wässer und Öle in jenem Zeitalter liegen aber auch Angaben anderer ärztlicher Schriftsteller vor. So erwähnt Ibn Chaldûn[1]), daß das destillierte Rosenwasser im 8. und 9. Jahrhundert ein bedeutender Handelsartikel der Perser gewesen sei. Nonus Theophanes[2]), im 10. Jahrhundert Arzt des Kaisers Michael VIII. in Konstantinopel, empfahl das Rosenwasser als Heilmittel, und der im 9. Jahrhundert lebende syrische Arzt Serapion (Janus Damascenus) und der etwa ein Jahrhundert später lebende Arzt des Kalifen Ebn Attafin von Marokko, Avenzoar[3]), benutzten Rosenwasser als Augenheilmittel und Rosenölzucker für innerlichen Gebrauch. In dem aus dem 11. Jahrhundert herrührenden medizinischen Werke des arabischen Arztes Abn Dschafar Achmed, welches Synesius von Konstantinopel ins Griechische übersetzt hat, sind Rosenwasser, Rosenöl und Campher unter den gangbaren Arzneimitteln genannt[4]).

War Geber der erste bedeutendste der arabischen medizinischen Schriftsteller, der mit der Destillation bekannt war, so bekunden die Schriften des etwa drei Jahrhunderte später lebenden Abulcasis eine sehr genaue Kenntnis derselben, die zu der Annahme berechtigt, daß die Destillation von den Arabern eifrig betrieben wurde. Das von ihm verbliebene, unter dem Namen *„Liber servitoris“* bekannte Werk[5]) enthält eine so an-

---

[1]) *Notices et extraits des manuscripts de la bibliothèque impériale* à Paris 1862. Tom. 19, p. 364.

[2]) Nonus Theophanes. Editio Bernardi. *Praefatio* ad Synesius: *de febribus.* Amstelodami 1749. Cap. 28, p. 112.

[3]) Liber Theizir Dahalmodana Vahaltadabir *prooemium* Averrhoi Cordubensis ab Jacobo Hebraeo. Anno 1281. Colliget Veneti 1553. Liber 7, fol. 1. Lib. 5, cap. 9, fol. 44.

[4]) Synesius *de febribus.* Editio Bernardi. Amstelodami 1749, p. 58 und 240.

[5]) Die Schriften der arabischen Ärzte und Laboranten jenes Zeitalters sind hauptsächlich noch in einer im Jahre 1502 in Venedig gedruckten Kollektiv-Ausgabe vorhanden, welche im Anschlusse an Mesues Hauptwerk und an das *Antidotarium* Nicolai Kommentare desselben und einige andere Schriften von Zeitgenossen enthält. Die Titel der einzelnen Werke dieses Folianten sind:

„Uni Joannis Mesue Liber de consolatione *medicinarum simplicium et correctione operationem earum* canones universales: *cum expositione preclarissimi medici magistri* Bondini de lentiis *feliciter incipiunt.*“ (fol. 2—31.)

schauliche und klare Beschreibung der Destillation, daß schon der schwedische Chemiker und Geschichtsschreiber der Chemie, Torbert Bergmann, diesen Bericht als einen der ersten und besten bezeichnete[1]).

Die Beschreibung der Destillation von Wasser, von Essigsäure und von Alkohol lautet im Auszuge aus Abulcasis Schrift[2]) folgendermaßen:

„Modus faciendi aquam rosatam. Operatio ejus est secundum quatuor modos . . . Sed modum operationis ejus, quae fit cum aqua et igne lignorum, ego monstrabo secundum formam, quam faciunt reges Abarach. Et hic est modus ejus. Facias berchile parvum in domo ampla, cujus fundus et latera sint ex plumbo, adeo discreta simul solidata, ut aqua non possit egredi ab eo: et facias tibi coopertorium ex vitro cum sagacitate, vel ex terra vitreata, et in eo forma secundum formam vasorum destillationis, vel secundum quantitatem magnitudinis berchilis, vel parvitatem ejus, secundum voluntatem tuam faciendi multam, vel paucam aquam rosatam. Deinde pone ollam magnam ex aere vel cachabum post parietem, juxta quam posuisti berchile secundum formam ollae balnei, et construe eam super furnum, et berchile sit

---

„Additiones Petri Apponi medici clarissimi, et Francisci de Pedemontium." (fol. 31—90.)

Joannis Nazareni filii Mesuē *Grabaddin medicinarum particularium incipit.* (fol. 91—266.)

„Antidotarium Nicolai *cum expositionibus,* et *glossis clarissimi magistri* Platearii." (fol. 267—293.)

„Expositio Janis de Santo Amando *supra antidotarii* Nicolai *incipit feliciter."* (fol. 294—330.)

„Tractatus de synonymis quid pro quo." (fol. 331—334.)

„Liber Servitoris seu libri XXVIII Bulchasin Ben-aberazerin: *translatus* a Simone Januensi: *interprete* Abraamo Judeo Tortuosiensi." (fol. 334—335.)

„Uni Saladini *de esculo Servitati principis* Tarenti physici principalis *compendii aromatiorum opus feliciter incipit."* (fol. 346—354.)

Quae omnia supradicta hic finem habent ad laudem dei. Veneti impressa anno Domini 1502, die 23 Junii.

Älteste Einzelausgaben dieser Werke datieren bis zum Jahre 1471, also bis zur frühesten Zeit der Einführung der Buchdruckerkunst zurück.

[1]) „Describuntur in hoc libro praeter alia, destillationis modus triplex, aquae, aceti et vini destillatio, alembici et cucurbitae quatuor generum, vitrei, fictiles vitro incrustati, plumbei et aenei commemorantur." — Torbert Bergmann *„Historiae chemiae medium seu obscurum aevum."* Editio Hebenstreit. Lipsiae 1787.

[2]) *Liber Servitoris seu libri* XXVIII Bulchasin Ben-aberazerin: *translatus* a Simone Januensi: *interprete* Abraamo Judeo Tortuosiensi 1471. — Editio Veneti 1502, fol. 339b, 341b und 342.

constitutum super furnum, inferius ab olla, ita quod applicet de calore ignis berchilis ad ollam. Et facias caminam cum foraminibus, [illegible] quae possit fumus extra domum egredi, ita quod fumus totus e domo egrediatur, et non noceat aquae rosatae. Deinde imple ollam ex aqua, quae sit in puteo facto juxta ollam, sicut est puteus balnei, et accende ignem sub ea, quousque bulliat aqua bene. Deinde dimitte venire aquam per canale, quod fecisti per discretionem ad berchile, deinde pone aliam aquam frigidam in ollam ex puteo, sicut in olla balnei sit et constitue in berchile canale, per quod egrediatur aqua quando fuerit plenum, et sit exitus ejus extra domum, deinde pone cucurbitas sive ventres, et sunt vasa destillatoria in foraminibus berchilis; et stringe cum panno lini discrete, ita quod bene sedeant in foraminibus suis, et vapor aquae non egrediatur extra. Similiter, et capita eorum stringes cum panno lini . . . Et operatio ejus quae sit in terra nostra est servior et brevior, quam illa, quam dixi. Et est, quod accipias ollam ex aere sicut est illa tinctorum, et pone post parietem, et pone super eam coopertorium discrete factum, cum foraminibus in quibus ventres ponuntur, et pone in eo ventres cum sagacitate, et postea imple ollam aqua . . . Operatio ejus sine aqua et cum igne carbonum est, quod facias furnum quadrum, aut rotundum, et habeat coopertorium superius, super quod stabunt ventres ex terra vitreata, ut possint sustinere ignem, et quando accendentur carbones, et incipiet aqua rosata destillare, claude os furni, et dimitte foramina aperta, per quae fumus egrediatur.

„Modus alius cui vult destillare paucam aquam. Accipe ollam ex aere, et imple eam aqua, et pone super lanem ignem, et pone super os ejus coopertorium perforatum foraminibus duobus vel tribus vel pluribus aut paucioribus ventribus, secundum quod poterit capere coopertorium ollae, et sint ventres ex vitro . . ."

„Modus albificandi acetum . . . Construe athanor simile illi, in quo destillatur aqua rosacea, at superpone ei vas destillatorium ex vitro, vel ex terra vitreata et imple tres partes ex aceto bono, et quarta pars vasis superius sit vacua, ne cum ebullierit acetum, effundatur extra; deinde operi vas cum vase aliquo superius, sicut novisti habente nasum, sicut sit in aqua rosacea; et fac ignem levem non fortem, nam si esset fortis, non fieret acetum album tantae albedinis, et est necesse, ut acetum, quod distillatur, sit ex uvis albis, clarum, et acre, in fine acredinis, quia tunc distillatur album et purum."

„Secundum hanc disciplinam potest destillari vinum, quod vult ipsum destillare."

Das von den Arabern vom 8. bis 12. Jahrhundert nach Chr. von neuem und mit großem Geschick in Arbeit genommene Gebiet der Heil- und Arzneikunde und damit die besonders durch Destillation bewirkte Erschließung pflanzlicher und animalischer Stoffe hat die Destillierkunst in jenem Zeitalter wohl zum hauptsächlichen Betriebe in den alchemistischen und ärztlichen Werkstätten gemacht. Es kann daher kaum bezweifelt werden, daß, ungeachtet der vielfach wohl unfertigen Destillierweisen, bei der Destillation der gebräuchlicheren, an flüchtigem Öl reichen

Pflanzen und Pflanzenprodukte die Absonderung solcher Öle der Wahrnehmung der wißbegierigen Laboranten nicht entgangen sein kann. Bei der völligen Unkenntnis der Natur der fetten wie der destillierten Öle und in dem Glauben, daß das destillierte Wasser der Träger der „subtilen" Potenzen der Stoffe sei, mögen die öligen Absonderungen aus jenem als fettartige oder grobe Abscheidung gering geschätzt worden sein und wenig Beachtung gefunden haben. Sie haben, wie aus der damaligen Literatur ersichtlich, nur in geringer Zahl Anwendung gefunden.

Vom 11. Jahrhundert an trat die Begier nach Erwerb und das Suchen nach Metallveredelung und dem *lapis philosophorum* bei den Arabern mehr und mehr in den Vordergrund, und von da an verlief sich die arabische Naturforschung auf Abwege und in die illusorische Spekulation der hermetischen Künste. Nach der Mitte des 12. Jahrhunderts scheint es unter den Arabern bedeutende gelehrte Ärzte und Naturkundige nicht mehr gegeben zu haben. Mit der Eroberung von Bagdad im Jahre 1258 durch die Mongolen hörten die arabische Herrschaft und geistige Blütezeit auf, nur in Spanien verblieb noch arabische Kultur für einige Zeit, und diese fand in der zu Ende des 9. Jahrhunderts gegründeten Schule von Salerno, südlich von Neapel, am tyrrhenischen Meere, auch in Italien noch längeren und fruchtbaren Nachhall.

Während der Kreuzzüge, vom Ende des 11. bis zum Ende des 13. Jahrhunderts, fand zwischen den Kreuzfahrern und ihrem Gefolge und den Völkern des Morgenlandes zeitweise im friedlichen Verkehr eine so vielfache Begegnung statt wie nie zuvor. Es läßt sich wohl annehmen, daß die Kreuzfahrer dabei nicht nur mit den Produkten der Levante, darunter den Agrumenfrüchten usw., sondern auch mit den Gebräuchen, dem Gewerbebetriebe und der Kunstfertigkeit der Mohammedaner bekannt geworden sind und sich diese zur Verwertung daheim zum Teil angeeignet haben. Vieles davon mag dadurch im Abendlande Einführung und Pflege gefunden haben, was den Arabern selbst bei der Überflutung durch rohe Nomadenvölker bald abhanden gekommen ist. So mögen unter anderen auch die Destillierkunst und die Kenntnis der herkömmlichen Destilliergeräte im Laufe der Zeit im Abendlande verbreitet worden sein.

Als die Woge der unter den Impulsen des Islam und der Signatur der arabischen Kultur emporgestiegenen Völkerbewegung

im 13. Jahrhundert niedersank, als das zusammenhanglose Völkerkonglomerat der arabischen Herrschaft vor dem Andrange der Mongolen und später der Türken verfiel, da wandte sich die naturwissenschaftliche und ärztliche Forschung mehr und mehr der Theosophie zu und flüchtete sich in die Abgeschiedenheit der Klöster und in entlegene Wohnstätten. Die dem Mystizismus und dem Wunderglauben verfallene alchemistische oder von da an vielfach als spagyrische Kunst bezeichnete Naturforschung verlor die von den Arabern erfolgreich betretene Bahn und verlief sich auf Abwege. Sie verblieb Jahrhunderte lang in den Fesseln theosophischer Befangenheit und des Suchens nach dem *lapis philosophorum,* nach der Verwandlung unedler Metalle in Gold und nach der „Quintessenz" als einer Panacee für Gesundheit und Lebensverlängerung. Damit verlor auch die Destillierkunst die bis dahin befolgte Richtung bis zum Wiedereintritt ärztlicher Forschung im Zeitalter der Reformation. Paracelsus (geb. 1493, gest. 1541) führte das alchemistische Streben und Wirken wieder auf die rechte Bahn, verwies die spagyrische Kunst aus den Werkstätten der Dilettanten, Magier, Mönche und Schwarzkünstler in die der Ärzte und begründete wieder eine neue, naturwissenschaftliche Ziele anstrebende Epoche der Alchemie, die der Iatrochemie. Aus dieser fruchtbaren Periode, in welcher das chemische Wissen allseitige Bereicherung und Klärung erfuhr, erwuchs auch die Pharmazie. Indessen war auch diese Entwicklung eine sehr allmähliche und, im Laufe von nahezu vier Jahrhunderten, wechselvolle.

Während die Destillation des Weines wahrscheinlich schon den Indern und Ägyptern bekannt war, ist die erste bestimmte Kunde über die Kenntnis der Alkoholdestillation aus einer aus dem 8. Jahrhundert stammenden apokryphen Schrift eines mythischen Schriftstellers Marcus Graecus *„Liber ignium ad comburendos hostes"* ersichtlich. Eine darin für „brennbares Wasser" gegebene Anweisung lautet: „Nimm schwarzen Wein, füge hinzu fein gepulverten Schwefel, Weinstein und gewöhnliches Salz und bringe dies alles in ein Destilliergefäß, so wirst du beim Destillieren brennbares Wasser erhalten." Dem in der Pariser Bibliothek und in der Münchener Universitäts-Bibliothek befindlichen Texte dieser Schrift ist noch hinzugefügt: „In folgendem besteht die Kraft und Eigentümlichkeit des brennbaren Wassers: Tauche einen Leinwandlappen in dieses und zünde ihn an, so entsteht eine

große Flamme. Befeuchtet man den Finger mit diesem Wasser und hält ihn ans Feuer, so wird er wie eine Kerze brennen, ohne eine Verletzung zu erfahren."

In demselben Werke hat Marcus Graecus auch die Destillation des Terpentinöls aus Terpentin mittels einer Destillierblase beschrieben[1]) und es in dem Glauben, daß es dem Weingeist nahe verwandt sei, ebenfalls als *aqua ardens* bezeichnet. Diese für beide brennbaren Destillate gemeinsam gebrauchte Bezeichnung hat sich lange erhalten. Wohl erst im Anfange des 17. Jahrhunderts wurde ein bestimmter Unterschied zwischen beiden erkannt, indessen hat sich die Bezeichnung *„Spiritus terpentini"* bis auf unsere Zeit erhalten.

Weitere Erwähnungen der Weingeistdestillation finden sich in Schriften des 12. Jahrhunderts. Von diesen möge noch die Angabe in einer um dieselbe Zeit verfaßten Schrift *„Schlüssel zur Färberei"* erwähnt werden. Sie ist eine Sammlung technischer Vorschriften, teils griechischen teils römischen Ursprungs mit arabischen Zusätzen. Die auf Weingeist bezügliche Stelle lautet in deutscher Übersetzung: „Erhitzt man starken Wein mit Salz in einem für solche Zwecke gebräuchlichen Gefäße, so erhält man ein entzündbares Wasser, welches verbrennt, ohne den Stoff, auf dem es brennt, zu verzehren."

War mit dem Untergange der arabischen Kultur wohl auch die von ihr geförderte Destillierkunst in der Folgezeit ziemlich in Vergessenheit gekommen, so scheint zuerst wieder die Alkoholdestillation im besonderen darauf zurückgeführt zu haben. Die von den Arabern hergestellten besseren Destilliergeräte, die von ihnen eingeführte Kühlung mittels Schlangenrohr *(serpentina)* und Kühlfaß hatten sich wohl erhalten und wurden wahrscheinlich zuerst wieder für die Gewinnung des Weingeistes, des „gebrannten Weines" verwendet.

Daß unter den als „Gebrannte Wässer" bezeichneten Destillationsprodukten der „Weingeist" durch seine belebende Wirkung frühzeitig beachtet und geschätzt wurde, liegt nahe. Galt er doch als die höchste Potenz des edlen Weines und fand daher

---

[1]) „Recipe terebinthinam et destilla per alembicum aquam ardentem quam impones in vino cui applicatur candela et ardebit ipsa." *(E libro ignium ad comburendos hostes.)*

in der Medizin schnell Gebrauch. Der Kardinal Vitalis de Furno aus Basel, Bischof von Albano, erklärte im Anfange des 14. Jahrhunderts den Weingeist für eine wahre Panacee[1]) und der Bischof Albertus Magnus von Regensburg (Albert von Bollstädt, geb. 1193, gest. 1280 n. Chr.) beschäftigte sich eingehend mit der Weingeistdestillation, welche er auch in seinen Werken genau beschrieben hat. Arnoldus Villanovus (Arnold de Bachuone, geb. 1235, gest. 1312 n. Chr.), welcher den aus arabischen Schriften übertragenen Namen „Alkohol" für den Weingeist vielleicht zuerst in die deutsche Nomenklatur eingeführt hat, beschrieb in seinem Werke *„De conservanda juventute"* die Gewinnung in folgender Weise: „Man gewinnt das gebrannte Wasser, auch *aqua vitae* genannt, durch Destillation des Weines oder der Weinhefe. Es ist der subtilste Teil des Weines. Einige sagen, daß es „das immerwährende Wasser", oder auch in Anbetracht der erhabenen Art seiner Darstellung, daß es das „Goldwasser" der Alchemisten sei. Seine Vorzüge sind wohlbekannt. Es heilt eine große Anzahl von Krankheiten, verlängert das Leben und verdient daher *aqua vitae* genannt zu werden"[2]).

Auch mit der Destillation des Terpentinöls[3]) und des Rosmarinöls[4]) war Villanovus wohl vertraut. Sein *oleum mirabile* bestand hauptsächlich aus einer weingeistigen Lösung von Rosmarin- und Terpentinöl, welche Mischung von ihm oder seinen Schülern als äußerliches Heilmittel und später mit Weglassung des Terpentinöls als Parfüm eingeführt wurde und Jahrhunderte lang unter dem Namen „Ungarisches Wasser" eine beliebte Spezialität blieb.

Raymund Lullus (geb. 1234, gest. 1315), des Villanovus berühmtester Schüler, beschrieb in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts die Destillation des *„aqua vitae ardens"* aus dem Wein und seine Läuterung, die unter Zusatz von gebrannter Potasche

---

[1]) Vitalis de Furno *Pro conservanda sanitate liber utilissimus.* Editio Manget. Genève 1531. Cap. 2, p. 12.

[2]) Arnoldi Villanovi *Opera omnia.* Veneti 1505. *Liber de vinis,* p. 558.

[3]) Arnoldi Villanovi *Breviarium practicae, prooemium in operis omnibus cum* N. Taurelli *in quosdam libros annotationibus.* Basiliae 1587, p. 1055.

[4]) Arnoldi Villanovi *Opera omnia.* Veneti 1505. *Liber de vinis,* p. 589—590.

als Entwässerungsmittel viermal wiederholt werden mußte[1]), um eine Flüssigkeit zu erhalten, die ohne Hinterlassung von Feuchtigkeit verbrennt. Er sagte von dem Weingeist: *„Est consolatio ultima corporis humani“*[2]).

Den mehrmals rektifizierten Weingeist nannte man in der damaligen alchemistischen Sprechweise: *„Mercurium vegetabile“, „Argentum vivum vegetabile“, „Coelum philosophorum“*[3]), und war geneigt, ihn als eine die Metallverwandlung bewirkende Potenz und als erste Stufe zur Erlangung des *lapis philosophorum,* des *„magisterium magnum“,* zu betrachten[4]).

Daß der „gebrannte Wein“ schon gegen die Mitte des 14. Jahrhunderts ein gangbarer Handelsartikel und ein mißbrauchtes Genußmittel war, ergibt sich aus einer Sammlung städtischer Verordnungen der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1360[5]). Der Rat der Stadt Nürnberg verbot im Jahre 1496 den Verkauf des *„gepranndt weynes“* an Sonn- und Festtagen[6]), und auch in anderen deutschen Städten ergingen ähnliche Verordnungen, so in Hessen unter dem Landgrafen Philipp im Jahre 1524[7]), zu Frankfurt a. M. im Jahre 1582 und 1605[8]) und in Spanien[9]). Auch wurde die Darstellung des Branntweins aus Getreide als ein pietätloser Mißbrauch erachtet und als eine straf-

---

[1]) „Accipe vinum rubrum vel album, et sit de meliore quod poterit reperiri, vel saltem capias vinum, quod non sit acetosum quo vis modo, neque parum, neque minimum, et destilla aquam ardentem, sicut consuetum est per cannas brachiales aeris et postea rectificata illam quater ad majorem rectificationem.“ (Raimundi Lulli *Majoricae, Philosophi acutissimi, de secretis naturae vire Quinta essentia libri duo.* Anno 1541.)

[2]) Raymundi Lulli *Testamentum novissimum.* Mangets *Bibliotheca chemica curiosa.* Basiliae 1572. Vol. 11, p. 792.

[3]) Euonymi Philiatri Kostbarer theurer Schatz. Vol. 1, p. 99.

[4]) Raimundi Lulli *Testamentum novissimum.* In Mangets *Bibliotheca chemica curiosa.* Basiliae 1572. Vol. 1, p. 792 und 808.

[5]) Henrici Christiani Senckenberg *Selecta juris et historiarum.* Francofurti 1734. Tom. 1, p. 44.

[6]) J. Baader, Nürnberger Polizeiordnungen aus dem 13. bis 15. Jahrhundert, S. 264.

[7]) Joh. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen. Leipzig 1786—1795.

[8]) Joh. F. Gmelin, Geschichte der Chemie. Göttingen 1797. Bd. 1, S. 360.

[9]) Christophoro a Vega *„De arte medendi“.* Lugduni 1564. Pars 2, cap. 2, p. 237.

bare Verfälschung des gebrannten Weines mehrfach verboten[1]). In Schweden wurde der Branntwein unter König Erich XIV. um das Jahr 1565 als ein vermeintliches Gegengift gegen die Pest eingeführt[2]).

In deutschen Apotheken machte man um die Mitte des 16. Jahrhunderts einen Unterschied zwischen dem stärkeren *Spiritus vini rectificatissimus* und zwischen dem schwächeren *Spiritus vini rectificatus simplex*, und im weiteren zwischen beiden und Branntwein *(aqua ardens)*[3]). In der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts scheinen Italien und besonders Modena und Venedig die nördlicheren Länder mit Weingeist versorgt zu haben[4]).

Aus dem von dem Nürnberger Professor der Arzneikunst, Philipp Ulstad, in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts verfaßten *„Coelum philosophorum"*[5]) ergibt sich, wie vertraut man schon zu Anfang des 16. Jahrhunderts auch mit der Verwendung des Weingeistes war. Er diente schon zur Konservierung von Fleisch, zur Verbesserung von abgestandenem Wein, zum Ausziehen von Gewürzen und Pflanzenstoffen und damit zur Gewinnung und Verwertung weingeistiger Lösungen von ätherischen Ölen, aromatischen Harzen und Balsamen.

Vom 13. Jahrhundert an nahm der Gebrauch der destillierten aromatischen (gebrannten) Wässer als Arzneimittel zu. Bei der Destillation aromatischer, ölreicher Pflanzenstoffe wurde die Absonderung stark riechender, ölartiger Teile auf oder unter dem

---

[1]) Joh. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen. Leipzig 1786—1795.

[2]) P. J. Bergius, *Tal om Stockholm för ar sedan och Stockholm nu förtiden*, S. 100—101. B. Bergius, *Tal om läkerheter*. T. 1, S. 32—33.
Joh. Beckmann, *Beiträge zur Geschichte der Erfindungen*. Leipzig 1786—1795.

[3]) Möhsen, Geschichte der Wissenschaften. 1810, S. 488—498.

[4]) Alex. Tassoni *Pensieri diversi*. Venezia 1676, S. 317 und 352.
A. Baccius, *De naturali vinorum historia et vinis Italiae et conviviis antiquorum*. I. vii. *acc. de facticiis vinis et cerevisiis, de omni vinorum usu*. Roma 1596 und 1598.

[5]) Philippi Ulstadii *Coelum philosophorum, seu liber de secretis naturae, id est, quomodo ex rebus omnibus quinta essentia paretur*. Argentorati 1528 et 1562 — Augustae Trebocorum 1530 — Lugduni 1540 und 1553 — Parisii 1543 — Francofurti 1600.

wäßrigen Destillate wahrgenommen. Allem Anscheine nach fanden diese Absonderungen nach wie vor wenig Berücksichtigung, auch wurden die Pflanzenstoffe vor der Destillation meistens mit Wein oder *aqua vitae* angefeuchtet, oder durch längeres Digerieren mit Wasser in Gärung gebracht und erst dann destilliert. Durch den Weingeistgehalt des Destillates wurde dann die Abscheidung von Öl vermindert oder ganz ausgeschlossen. Auch wurden durch die wunderliche Art der als „Zirkulation" bezeichneten vorangehenden Digestion der Pflanzenstoffe das Aroma und der Weingeist zum größeren Teile in die Luft getrieben und schließlich geringwertige „gebrannte Wässer" erhalten.

Dennoch haben einige der bedeutenderen Laboranten und Schriftsteller jenes Zeitalters destillierte Öle gut unterschieden und beschrieben; so haben Arnoldus Villanovus[1]) und Raymund Lullus[2]) besonders die Destillation des Terpentinöls, des Rosmarinöls und des Salbeiöls, Sancto Amando[3]) die des Bittermandelöls, des Rautenöls und des Zimtöls und Saladinus von Aesculo[4]) die des Rosenöls und Sandelholzöls beschrieben. Auch bekunden die Schriften ihrer Zeitgenossen mehrfach die Kenntnis dieser und anderer destillierter Öle, ohne jedoch ihre Benutzung in der Arzneikunst oder den Gewerben zu erwähnen.

Mit den epochemachenden Erfindungen und Entdeckungen des 14. und 15. Jahrhunderts trat auch für die Naturwissenschaften und ihre praktische Verwertung ein geschichtlicher Wendepunkt von alter zu neuer Zeit ein. Durch die Wiedererfindung des Kompasses wurde die Auffindung der Seewege nach der neuen Welt jenseits des Atlantic und um Afrika nach Ostindien und dem Indischen Archipel möglich gemacht. Das

---

[1]) Arnoldi Villanovi *Opera omnia.* Veneti 1505. *Liber de vinis,* fol. 589—590.

[2]) Raimundi Lulli, *„Experimenta nova" in* Mangets *Bibliotheca chemica curiosa.* Genf 1702. Vol. 5, fol. 829.

[3]) *Expositio* Joannis de Sancto Amando *supra Antidotarium* Nicolai *incipit feliciter.* In der Ausgabe mit Mesues Werken. Veneti 1502, fol. 228 und *Additiones* fol. 85, 86. 87.

[4]) *Compendium aromatiorum.* Saladini, principis Tarenti dignissimi, medici diligentis, correctum et emendatum. Bononae 1488. Editio Veneti 1471, 1488 und 1502, fol. 349b.

Zeitalter der Renaissance und der Reformation hatte den blinden Autoritätsglauben scholastischer und dogmatischer Überlieferung und morsch gewordene Doktrinen auf den Gebieten der Naturkunde, besonders auf denen der Medizin und Alchemie wankend gemacht. Die im Laufe des 14. und 15. Jahrhunderts auch diesseits der Alpen stattfindende Gründung von Universitäten, und endlich die Erfindung der Buchdruckerkunst zu Ende des 15. Jahrhunderts, die auf die Erfindung der Holzschneidekunst im 14. Jahrhundert gefolgt war, erschlossen von neuem die Literaturschätze der Vorzeit.

Bis dahin waren alle Bücher nur durch handschriftliche Vervielfältigung verbreitet worden. Es läßt sich daher wohl annehmen, daß vieles Erforschte nur in engen Kreisen und keineswegs allen Fachgelehrten und Forschern bekannt wurde. Vieles wurde daher wohl zusammenhanglos und unvermittelt von einzelnen vollbracht, was andern längst bekannt war, so daß in der Folgezeit die Feststellung der ersten Ermittelung vielmals unausführbar geworden ist. Auch ging bei der Tradition von Generation zu Generation, von Land zu Land und von einer Sprache in die andere wohl manches früher Erforschte und Erkannte und in Manuskripten Verzeichnete verloren, oder blieb, ungenügend vermittelt, der Folgezeit unklar oder unverstanden.

Überdem bestand bei den Alchemisten des Mittelalters die Tendenz, ihre Schriften durch eine dem Mystizismus der spagyrischen Kunst und ihrer Gelehrsamkeit angemessene dunkle und allegorische Sprachweise auszuzeichnen, damit sie nur dem Eingeweihten zugänglich und verständlich sei. Im Streben und Suchen nach dem *lapis philosophorum* wurde eine mystische Sprachweise oftmals auch wohl deshalb gewählt, um eigene Unwissenheit und Unvermögen zu verbergen oder die angestrebte Lösung des Geheimnisses anderen nicht zu erleichtern, während aber jeder in der Abgeschiedenheit mittelalterlicher Werkstätten wähnte, daß andere es schon besäßen.

Erst mit der allmählichen Einführung des Buchdrucks werden zu Anfang des 16. Jahrhunderts die Schriften der Vorzeit mehr und mehr Gemeingut der Natur- und Schriftkundigen. Bis dahin aber, und selbst noch in späterer Zeit, kam manches zuvor Bekannte und von einzelnen Betriebene wieder abhanden, bis es von neuem entdeckt wurde. Dazu gehören auch die Destillier-

weisen und Destilliergeräte. Auf diesem Wissens- und Gewerbsgebiete läßt sich aus den vielfach apokryphen Schriften des Altertums annehmen, daß die schon in frühen Zeitaltern betriebene primitive Destillierkunst mehrfach wohl bei manchen, räumlich und zeitlich oft weit getrennten Völkern, einen eigenartigen Ursprung gefunden hat. Häufig fehlt jeder Nachweis eines mittelbaren Überganges dieser Künste von dem einen zum anderen Volke, und wo ein solcher stattgefunden haben mag, da scheint die Übermittlung weniger zu technischer Fertigkeit anleitend, als vielmehr nur anregend gewesen zu sein.

Auch finden sich bei einzelnen Völkern in ihrem gewerblichen Emporkommen, sowie in ihren literarischen Leistungen zeitweise Kulturetappen, die mit ihrem materiellen Gedeihen und ihren politischen Wandlungen in ursächlicher Beziehung stehen, und die nur bei einer gleichzeitigen Kenntnis und Berücksichtigung dieser zum vollen Verständnis gelangen. Dabei sind, wie meistens in der Geschichte, materielles und nationales Gedeihen mit geistiger und industrieller Leistung in der Regel gleichzeitig in Erscheinung getreten.

Hinsichtlich der Erschließung der Naturstoffe der Erkenntnis und der Trennung ihrer Bestandteile und der Verwertung dieser Errungenschaften in der Arzneimittel- und Heilkunde, trat zur Reformationszeit, besonders durch den Einfluß von Paracelsus und anderen Forschern, eine neue Epoche ein, mit der auch die Destillierkunst wieder auf rechte Bahnen geleitet wurde, auf denen sie zunächst dem Arzneimittelwesen und bald auch den Gewerben nutzbar wurde und im Laufe der Zeit wichtige Produkte in immer größerer Fülle erschloß. Nächst der Alkoholgewinnung waren dies zunächst die für nahezu drei Jahrhunderte in der Arzneikunst allgemein gebrauchten und hoch geschätzten destillierten (gebrannten) aromatischen Wässer und damit auch die erst weit später bekannter gewordenen destillierten Öle.

Die von den Ägyptern und später von den Arabern ziemlich entwickelte Destillierkunst war im Laufe des 12. und 13. Jahrhunderts[1]) nur vereinzelt gepflegt worden und zum größten Teil in Vergessenheit gekommen, sodaß Methoden und Geräte mehr oder weniger wieder von neuem ermittelt oder in Gang gebracht

---

[1]) Siehe S. 18, 26, 28.

werden mußten. Dafür trugen zu Ende des 13. und Anfang des 14. Jahrhunderts besonders die Arbeiten und Lehren der hervorragendsten Adepten ihrer Zeit bei, des Kardinals Vitalis de Furno von Basel (gest. 1327), des Bologneser Lehrers Thaddeus (Taddeo Alderotti, geb. 1215, gest. 1303) und der Mediziner Arnoldus Villanovus (Arnold de Bachuone von Villeneuve oder Villanova, geb. 1235, gest. 1312) und Raymundus Lullus (geb. 1235, gest. 1315). Damit zogen auch die Destilliergeräte wieder in die ärztlichen und die alchemistischen Werkstätten ein und gewannen fortan zunehmend Bedeutung und Vervollkommnung. Als die Apothekerkunst sich mehr und mehr von der ärztlichen sonderte, und als Apotheken in größerer Anzahl entstanden, fand die Destillierkunst in deren Laboratorien Eingang. Durch die sorgfältige Pflege, die ihr hier zu Teil wurde, entwickelte sie sich zu der später zu hoher Bedeutung gelangten Industrie der Gewinnung der ätherischen Öle.

Es liegt daher nahe, daß die Ergebnisse und Fortschritte der Destillierkunst fortan vorzugsweise in der Literatur der Arzneimittellehre zum Ausdruck kamen, wie dies ja zuvor schon in den erwähnten Arzneibüchern der Vorzeit, den Antidotarien, dem Grabaddin und anderen der Fall war. Mit dem Beginn des Buchdruckes nahm die Zahl dieser Arzneibücher zu. Sie gewähren zwar Auskunft für die Zeitbestimmung der Einführung der Drogen und destillierten Wässer und haben deshalb für die Geschichte der Arzneikunde bleibendes Interesse, sind indessen weniger ergiebige Quellen für den geschichtlichen Nachweis über die Gewinnung und Einführung der destillierten Öle. Dennoch ist die mittelalterliche Arzneimittel-Literatur dafür fast die einzige Auskunftsquelle.

Von der großen Anzahl der Schriften dieser Literatur sind dafür drei Kategorien von gleich großem Werte, die *Antidotaria* und späteren *Dispensatoria* oder Arzneibücher, die vom Ende des 15. bis zum Ende des 16. Jahrhunderts vorherrschenden Destillierbücher, und die von nahezu derselben Zeit an in Gebrauch kommenden Spezerei- und Apotheker-Taxordnungen einzelner Städte.

Wie schon S. 20 erwähnt, ist es bei den Angaben über „destillierte“ Öle in den Schriften des Altertums und Mittelalters erforderlich, diese Bezeichnung nicht ohne weiteres in

dem heutigen Sinne aufzufassen. Daß bei dem Abkochen oder dem kalten oder warmen Abpressen von Samen, Früchten und anderen Pflanzenteilen oftmals wohlriechende Öle erhalten wurden, war schon im frühen Altertum bekannt und für die Herstellung aromatischer Öle und Salben benutzt worden. Indessen fehlte über die Natur dieser sowie der von den Indern, Ägyptern und späteren Völkern wahrscheinlich schon durch wirkliche Destillation erhaltenen Öle bis zum 17. Jahrhundert jedes rechte Wissen. Ebensowenig bestanden klare Begriffe über die Unterschiede fetter ausgepreßter und destillierter aromatischer Öle.

Die Bezeichnung „Destillation“ war bis weit in das Mittelalter hinein ein Kollektivbegriff für die kunstmäßige Darstellung pflanzlicher oder animalischer Auszüge und deren vermeintliche Verfeinerung unter Benutzung verschiedenartiger Herstellungsweisen, Wärmequellen und Gerätschaften, und der Anwendung des Mazerierens, Digerierens, Kolierens, Filtrierens, Auspressens, manchmal auch unter Anwendung von Gärungs- und Fäulnisprozessen[1]). Im allgemeinen aber sind die in der älteren Literatur als Öle oder selbst als destillierte Öle bezeichneten Produkte, mit Ausnahme von Terpentin- oder Cedernöl, meistens als fette Öle anzusehen, welche durch kunstmäßige Behandlung (sogenannte Destillation) mit den betreffenden Pflanzen oder Pflanzenteilen aromatisiert worden waren und für arzneiliche Zwecke oder Salben aller Art gebraucht wurden.

Ob daher die in der *Ayur-Vedas* als destillierte Öle erwähnten Rosen-, Andropogon- und Calmusöle solche in Wirklichkeit gewesen sind, läßt sich nicht mehr entscheiden. Dasselbe gilt hinsichtlich der von späteren Schriftstellern mehrfach erwähnten Lavendel-, Rosmarin-, Salbei- und anderen Öle. Wie zuvor bemerkt, mag die Destillierkunst bei verschiedenen Völkern und in verschiedenen Zeitaltern wieder außer Gebrauch oder in Vergessenheit gekommen sein.

Sind aller Wahrscheinlichkeit nach den Indern und Babyloniern, besonders aber den Ägyptern die Destillierkunst und destillierte Öle schon bekannt gewesen, so bestand zu Anfang der christlichen Zeitrechnung eine klare Unterscheidung zwischen destillierten, und aromatisierten fetten Ölen nicht. Da diese

---

[1]) Siehe S. 36.

hauptsächlich zum Zwecke der Reinlichkeit und des körperlichen Wohlbefindens, sowie im religiösen Kultus zur Ölung und zu Salbungen, ferner zur Einbalsamierung zur Verwendung kamen, so mag seitens der Priester den weit einfacher darstellbaren fetten aromatisierten Ölen der Vorzug gegeben sein. In Übereinstimmung damit steht auch die für die Bereitung von Rosenöl, als eines vermeintlich „destillierten Öles" gemachte Angabe des Dioscorides und Plinius aus dem 1. Jahrhundert. Der erstere[1]) gibt dafür folgende, von Plinius[2]) nachgeschriebene Beschreibung:

„Man koche 5½ Pfund zerquetschten und mit Wasser durchgearbeiteten *Juncus odoratus* (σχοινός ἄνθος, wahrscheinlich *Andropogon schoenanthus* L.) in 20½ Pfund Öl unter stetem Umrühren. Dann wird durchgeseiht und die Blumenblätter von 1000 nicht feuchten Rosen werden mit den zuvor mit wohlriechendem Honig gesalbten Händen in das Öl gedrückt. Nachdem man eine Nacht hat stehen lassen, wird das Öl abgepreßt. Wenn sich alle Unreinigkeiten in dem Öl abgesetzt haben, wird das Öl in ein anderes Gefäß abgegossen und die abgepreßten Rosenblätter werden von neuem mit 8½ Pfund frischem Öl übergossen, dann wird nach eintägigem Stehen wieder abgepreßt. Dieses Öl ist das *Oleum secundarium.* Will man dies bis zur dritten und vierten Mazeration fortsetzen, so gießt man obenso oft Öl auf die Rosen und preßt jedesmal aus. Auf diese Art wird das *Unguentum primarium, secundarium, tertiarum* und *quartarium* bereitet.

Man muß aber den Becher jedesmal zuvor mit Honig bestreichen. Will man die Mazeration zum zweiten Male wiederholen, so tut man in das zuerst ausgepreßte Öl dieselbe Menge frische, nicht feuchte Rosenblätter, knetet sie mit den mit Honig überstrichenen Händen und preßt sie aus. Auf ähnliche Weise verfährt man zum zweiten, dritten und vierten Male mit Auspressen und tut jedesmal von Kelchen befreite Rosenblätter hinzu. Hierdurch wird das Öl viel stärker. Bis zum siebenten Aufguß kann das Öl gebraucht werden, aber nicht weiter. Auch muß man das Öl sorgfältig von dem wäßrigen Safte absondern, denn es verdirbt, wenn von diesem etwas zurückbleibt"[3]).

Ein destilliertes Öl ist jedoch schon im 1. Jahrhundert sicher bekannt gewesen, nämlich Terpentinöl, dessen eigentümliche Darstellung, nebst dem dazu benutzten Apparate im Kapitel „Destillierweisen und Destilliergeräte" beschrieben ist.

---

[1]) Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia: hoc est Commentarii in sex libris* Pedacei Dioscoridis Anazarbei *de materia medica. Post diversarum editionum collationem infinitis locis aucti. De ratione destillandi aquas ex omnibus plantis; et quomodo genuini odores in ipsis aquis conservari possint.* Veneti 1544 — Basiliae 1565. Liber 1, cap. 53.

[2]) Plinii Secundi *Naturalis historiae libri.* Liber XIII, cap. 2.

[3]) Deutsche Übersetzung aus Dioscorides Werken in Trommsdorffs Journ. der Pharm. 11 (1803), 112.

Bei der frühzeitigen Bekanntschaft älterer Völker und später der Araber mit destillierten Ölen kann wohl bezweifelt werden, daß bei der im 15. Jahrhundert eifrig betriebenen Destillation aromatischer Pflanzen und Spezereien die sich auf den „gebrannten Wässern" abscheidenden Ölanteile der Wahrnehmung entgangen seien. Diese scheinen indessen vorerst als grobe oder nebensächliche Absonderung geringe Beachtung und keine Verwendung gefunden zu haben. Waren doch die wirksamen Wässer das alleinige Objekt der Destillation. Obwohl eine Anzahl destillierter Öle bis dahin in Schriften erwähnt und offenbar bekannt waren, führte eine der ältesten Listen gangbarer Drogen und Spezereien der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1450[1]) noch keine destillierten Öle an. Dagegen zählte ein ähnliches Verzeichnis derselben Stadt vom Jahre 1582 schon 42[2]) solche Öle auf.

An der Wende des 15. Jahrhunderts erhielten die Destillierkunst und die Destillation aromatischer Wässer einen für ihre Zeit bemerkenswerten Ausdruck und nachhaltige Förderung durch die im Jahre 1500 erfolgte Veröffentlichung eines eigenartigen ersten größeren „Destillierbuches" von dem Straßburger Arzte Hieronymus Brunschwig (geboren um das Jahr 1450, gestorben gegen 1534). Es ist mit zahlreichen Abbildungen, selbst in kolorierten Ausgaben, damaliger Destillieröfen und Geräte, sowie der zur Destillation der „gebrannten Wässer" gebräuchlichen Arzneipflanzen versehen. Die Titelblätter des in zwei voluminösen Folianten gedruckten, im Jahre 1500 und 1507 erschienenen, für die Geschichte der Destillation und der destillierten Öle interessanten Werkes sind nach photographischer Wiedergabe, auf Seite 44 und 45, in nahezu halber Größe beigedruckt.

Der erste Band des Buches enthält 212 paginierte Blätter (424 Seiten), der zweite Band 344 Blätter (688 Seiten). Es galt wesentlich den Bereitungsweisen der damals allgemein gebrauchten

---

[1]) *Ita sunt nomina medicinarum simplicium sive materialium quae ad apothecam requirentur. In genere et in specie.* Von Prof. F. A. Flückiger unter dem Titel „Die Frankfurter Liste" als Sonderdruck im Jahre 1873 herausgegeben.

[2]) Register aller Apothekischen Simplicien und Compositen, so in den beiden Messen zu Frankfurt am Main durch Materialisten, Kauffleut, Wurzelträger, Kräutler und durch die Apotheker daselbst verkauft werden. Frankfurt a. M. 1582.

und viel gepriesenen[1]) „gebrannten Wässer", von denen Gebrauchsanweisungen mit Beschreibung der Wirkungsweise aufgeführt werden. Außerdem sind noch Vorschriften für zahlreiche „gebrannte Weine", Lebenselixiere und einfache und zusammengesetzte Öle und Balsame gegeben.

Wie gering damals die Berücksichtigung der destillierten Öle war, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der offenbar guten Kenntnis und großen praktischen Erfahrung des Verfassers in Destillationsarbeiten im ersten Bande nur ein destilliertes Öl, das *oleum spicae*[2]), und im zweiten noch weitere drei, *oleum terebinthinae*[3]), *oleum ligni juniperi*[4]) und *oleum rosmarini*[5]) genannt und beschrieben werden.

---

[1]) Das Lob der „geprannten Wässer" geschah damals in Prosa und in Versen. Von sachkundigen Autoren waren die hervorragenderen Schriften:

Loblied vom branntewein. Wenn der geprant wein nutz sey oder schad. un wie er gerecht oder falschlig gemacht sey. getruckt zu Bambergk von marxen Ayrer. Unnd Hannsen Pernecker in dem Zinkenwerd. in 1493 jar. Abgedruckt in: Joh. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen. Leipzig 1786—1795. Bd. 2, Abt. 2, S. 277—288.

Michael Schrick, Nützlich Büchlein von Kunst und Tugend der geprenten Wassern. getruckt am 28. Mai zu Nürnberg 1517. Neu aufgelegt im Jahre 1529 und 1601.

Von Hubertus Barlandius in Namur: *Epistola medica de aquarum destillatarum facultatibus.* Antwerpiae 1536.

Vom Canonicus Remaclius Fuchsius in Lüttich: *Historia omnium aquarum, quae in commune hodie practicantium sunt usu, vires et recta destillandi ratio.* Parisii 1542 — Veneti 1542.

[2]) Vol. 1, fol. 72. „Das krut von de lateinischen lavendula und in tütscher zungen lavender genannt, ist ein krut gemeiniglich yederman bekant, doch so ist syn zweigestalt, das ein von den lateinischen *spicula* und von den tütschen spic genant, des viel wachsen ist in dem lant provinz. Zu dyser zyt ouch in tütscher nation glich dem gemeinen lavender, von des blumen ein öl wird gemachet mit putrisieren un dystilliren genannt *oleum de spica.*"

[3]) Vol. 1, fol. 33, cap. 25. Für das Terpentinöl ist auch eine Rektifikation durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser, Rosenwasser oder Wein und durch schließliches Destillieren beschrieben.

[4]) Vol. 2, fol. 289.

[5]) Vol. 2, fol. 52 und *oleum benedictum compositum* (fol. 53). Beide sind Destillate aus Rosmarin, Terpentin, Weihrauch, Mastix, Ammoniac-Gummi, Galbanum, Opopanax, Nelken und Zimt.

Im Vol. 1, liber 4, fol. 271—272 wird außerdem die Bereitung einer Anzahl aromatischer Balsame (ätherischer Ölgemenge) durch Destillation von Harz- und Gewürzgemengen unter Zusatz von Terpentinöl beschrieben.

Liber de arte distillandi. de Simplicibus.

Das buch der rechten kunst zü distilieren die eintzigē ding

von Hieronymo Brunschwygk/bürtig vn̄ wund artzot der keiserlichē fryē statt straßburg.

un getruckt durch den wohlgeachte Johannem grueninger zu Strassburg in den achte tag des meyen als man zelt von der geburt Christi funfzehnhundert. Lob sy got. Anno 1500.

Fig. 1.

Liber de arte Distil landi de Compositis.

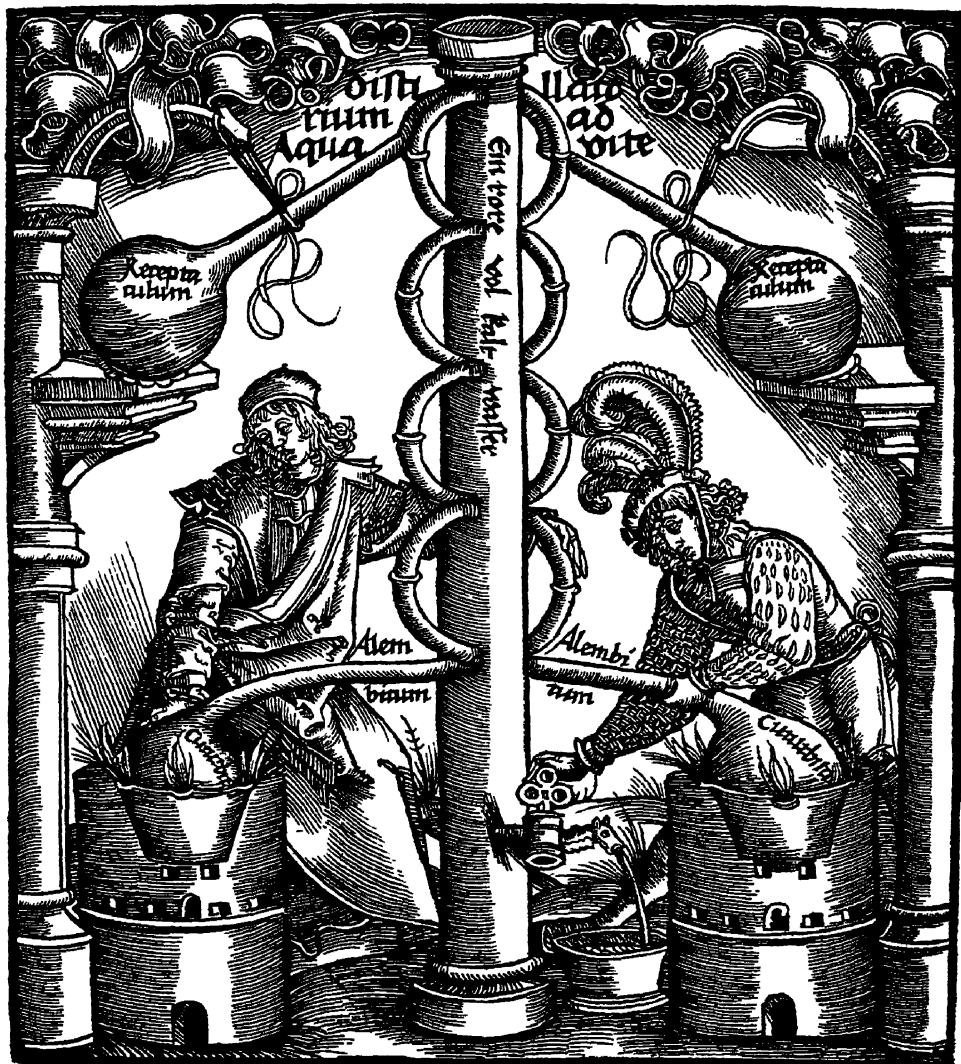
Das büch der waren kunst zü distillieren die Composita vñ simplicia/ vnd dz Büch thesaurus pauperũ/ Ein schatz d' armẽ ge- nãt Micariũ/ die brösamlin gefallen võ dẽ büchern d' Artzny/ vnd durch Experimẽt võ mir Jheronimo brũschwick vff geclubt vñ geoffenbart zü trost denẽ die es begerẽ.

getruckt un gendigt in die keisserliche frye statt Strassburg uff sanct Mathis abent in dem jar 1507.

Fig. 2.

Der mit dem Wissen seiner Zeit in Einklang stehenden Ansicht über das Wesen und die Produkte der Destillation gibt Brunschwig in der Einleitung zum ersten Bande seines Destillierbuches in folgender Weise treffenden Ausdruck: Das Destillieren ist nichts anderes, als das Subtile vom Groben und das Grobe vom Subtilen zu scheiden, das Gebrechliche oder Zerstörbare unzerstörbar, das Materielle unmateriell, das Leibliche geistig, das Unschöne schöner zu machen."

So verworren die Begriffe über die Natur der Bestandteile der destillierten Pflanzenstoffe und der Destillate waren, so war die Technik der Destillation, wie sich aus dem folgenden Kapitel ergibt, zu Anfang des 16. Jahrhunderts wohl entwickelt. Um so mehr ist es befremdend, daß bei der offenbar vielseitigen und mit Sorgfalt betriebenen Destillation aromatischer Wässer aus so ölreichen Pflanzenteilen wie den Umbelliferenfrüchten, den Mentha- und anderen Labiatenarten, den Wacholderfrüchten, den Nelken, Zimt und anderen ölreichen Gewürzen, die Absonderung eigenartiger, zuweilen erstarrender oder auf dem Boden des Wassers sich ansammelnder nicht wässriger „subtiler" Anteile von den Laboranten nicht wahrgenommen wurde, und das um so mehr, als der ausgesprochene Zweck aller Destillation die Trennung und Gewinnung des Flüchtigen, des Subtilen, der *„Quinta essentia"* aus den rohen Pflanzenstoffen und Naturprodukten war, und als solche ölartigen Absonderungen schon in früheren Zeitaltern bekannt und in deren Schriften beschrieben worden waren.

Hierin ist wohl die Ursache für viele Unklarheiten der Ansichten und für den Mangel an rechter Beobachtung und Auffassungsweise über die Natur der Destillationsprodukte zu suchen. Den unbestimmten, ursprünglich nur für Weingeist[1]) geltenden Begriff einer *„Quinta essentia"* übertrug man ohne weiteres auf aromatische und empyreumatische Öle, ja sogar auf Essigsäure[2]) und andere Produkte der Destillation.

---

[1]) *Liber de arte destillandi.* Vol. 1, fol. 18 u. 19. Die Gewinnung des Weingeistes nicht nur durch Destillation von Wein, sondern auch durch die gegorenen Honigs (vol. 2, liber 1, cap. 14 u. 28), gegorener Fruchtsäfte (vol. 2, cap. 18), sowie durch Gärung und Destillation aus Kräutern, Wurzeln und Blumen (vol. 2, cap. 19) waren Brunschwig wohlbekannt.

[2]) Ebenda Vol. 2, cap. 26.

Das seinerzeit offenbar allgemein beachtete Brunschwigsche Werk wurde der Vorläufer und gab die Anregung für eine Reihe anderer ähnlicher, im Laufe des 16. Jahrhunderts herausgegebener Destillierbücher. Diese bekunden den Höhepunkt des in der damaligen Heilkunde und dem Arzneiwesen waltenden Glaubens an die Allmacht der „gebrannten Wässer" und an die wunderbare Wirkung der durch Destillation gewonnenen, „subtilsten" Kräfte in den Naturkörpern. Von diesen Büchern sind durch den Ruf ihrer Verfasser und durch ihren Einfluß auf die Entwicklung der Destillierkunst, auf die bessere Darstellung, sichere Kenntnis und größere Berücksichtigung der destillierten Öle besonders erwähnenswert die Werke der folgenden Praktikanten und Autoren des 16. Jahrhunderts:

Philipp Ulstad, Arzt und Professor der Medizin in Nürnberg (zu Anfang des 16. Jahrhunderts)[1], Walter Hermann Reiff (Ryff), Wundarzt in Straßburg (in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts)[2], Pierandrea Matthioli (geb. 1501 in Siena, gest. 1577 in Trient)[3], Remaclius Fuchs (geb. 1510 in Limburg, gest. 1587 in Brüssel)[4], Valerius Cordus (geb. 1515 in Simshausen in Hessen, gest. 1544 in Rom)[5], Conrad Gesner (Euonymus

[1]) Philippi Ulstadii *Coelum Philosophorum, seu liber de secretis naturae tractatus, id est, quomodo ex rebus omnibus Quinta essentia paretur.* Argentorati 1526 u. 1528 — Augustae Treboc. 1530 — Lugduni 1540 u. 1553 — Parisii 1543 — Francofurti 1600.

[2]) H. Gualtherus Ryff, Neu gross Destillirbuch wohl gegründeter künstlicher Destillation. Francofurti 1556. (Siehe S. 49.)

[3]) Petri Andreae Matthioli Medici Caesarii et Fernandi Archiducis Austriae, *Opera quae extant omnia: hoc est Commentarii in sex libris* Pedacei Dioscoridis Anazarbei *de materia medica. Post diversarum editionum collationem infinitis locis aucti: De ratione destillandi aquas ex omnibus plantis; et quomodo genuini odores in ipsis aquis conservari possint.* Veneti 1544 — Basiliae 1565.

[4]) Remaclii Fuchsii *Historia omnium aquarum, quae in commune hodie practicantium sunt usu, vires et recta destillandi ratio.* Veneti 1542 — Parisii 1542.

[5]) Valerii Cordi *Simesusii Annotationes in* Pedacei Dioscoridis Anazarbei *de materia medica libros quinque, longe aliae quam ante hac sunt emulgatae. Ejusdem historiae stirpium libri quatuor, et de artificiosis extractionibus liber.* Tiguri 1540.

Dieses Werk wurde nach dem Tode des Valerius Cordus von Conrad Gesner in Zürich mit eigenen Zusätzen *(Horti Germaniae)* und mit Anmerkungen in mehreren Auflagen (1557, 1561 und 1583) herausgegeben.

Philiatrus, geb. 1516, gest. 1565 in Zürich)[1], Adam Lonicer (geb. 1528, gest. 1586)[2], Giovanni Baptista della Porta (geb. 1537, gest. 1615 in Rom)[3], Geronimo Rossi (Hieronymus Rubeus, geb. 1539 in Ravenna, gest. 1607 in Rom)[4], C. C. Kunrath (um die Mitte des 16. Jahrhunderts)[5] und Jacob Besson (um die Mitte des 16. Jahrhunderts)[6].

Von ihren Schriften hatten nächst dem Brunschwigschen Destillierbuche die von Ulstad und Ryff die Priorität und sind von anderen vielfach zitiert worden, wie auch die Abbildungen aller dieser Werke während des 16. Jahrhunderts vielleicht schon Vorbildern arabischer Quellen, durchweg aber den Abbildungen der beiden Bände Brunschwigs und des demnächst ältesten Buches von Ulstad entnommen worden sind.

Etwa 25 Jahre nach dem Erscheinen des Brunschwigschen Buches fand das eben genannte, kleinere Destillierbuch des

---

[1]) Thesaurus Euonymi Philiatri, *de remediis secretis; liber physicus, medicus et partim etiam chymicus et oeconomicus in vinorum diversi sapores apparatur, medicis et pharmacopolis omnibus praecipue necessarius.* Tiguri 1552. Liber I. *De destillatione ejusque differentiis in genere. Auctor est* Conradus Gesnerus. Tiguri.

Der Titel der deutschen Bearbeitung dieses Werkes ist: Ein kostlicher Schatz Euonymi Philiatri darinn enthalten sind viel heimlicher guter stuck der artzney, verteutscht durch Joh. Rud. Landenberger. Zürich 1555.

[2]) Adami Loniceri, der Arzney Doctor und weiland Ordinarii Primarii Physici zu Francfurt am Meyn, Kräuterbuch und künstliche Conterfeyungen der Bäumen, Stauden, Hecken, Kräutern, Getrayde, Gewürzen und nützlichen Kunst zu destilliren . . . — Auf das allerfleissigste übersehen, corrigirt und verbessert durch Petrum Uffenbachium, Ordin. Physicus in Francfurt am Meyn. Ulm, anno dei 1551, 1573 und 1589.

[3]) Joh. Baptistae Portae Neapolitani *Magiae Naturalis libri viginti, in quibus scientiarum naturalium divitiae et deliciae demonstrantur. Jam de novo, ab omnibus mendis repurgati, in lucem prodierunt. Liber decimus: Destillat, destillata ad fastigia virium sustollit.* Ravennae 1565 — Antwerpiae 1567 — Neapoli 1589 — Hanoviae 1619.

[4]) Hieronymi Rubei Ravennatis *De destillatione liber, in quo stillatitiorum liquorum, qui ad medicinam faciuntur, methodus ac vires explicantur.* Ravennae 1580 und 1582, Basiliae 1581 und 1585.

[5]) C. C. Cunrathii *Medulla destillatoria et medica,* oder Bericht, wie man den *Spiritus vini* zur Exultation bringen soll. Leipzig 1549.

[6]) Jacobi Bessonii, *De absoluta ratione extrahendi aquas et olea ex medicamentis simplicibus a quodam empirico accepta et a* Bessonio *locupletata, experimentis confirmata.* Tiguri 1559. — In französischer Bearbeitung Paris 1573.

Nürnberger Arztes Philipp Ulstad kaum geringere Verbreitung[1]). Es erschien im Jahre 1526 in Straßburg und wurde bald in Paris, Leiden, Frankfurt usw. nachgedruckt.

Das Buch gibt in 57 Kapiteln Anweisungen für die Gewinnung der vermeintlichen *Quinta essentia* durch die weiterhin erwähnten wunderlichen Zirkulier- und Destillierweisen und Geräte. Die weitschweifigen Erklärungen über die Natur des „fünft Wesens" sind eine Umschreibung der herkömmlichen auch von Brunschwig (S. 43) erörterten damaligen Ansicht über Destillation und Destillationsprodukte. Im allgemeinen aber ist das Endprodukt aller von Ulstad beschriebenen umständlichen Prozeduren zur Trennung des Geistes aller Körper vom „irdischen Ding", zur Gewinnung der *Quinta essentia*, und diese selbst, nichts anderes als mehr oder weniger starker Weingeist, der durch pflanzliche oder animalische Stoffe aromatisiert ist, oder selbst weingeisthaltige essigsaure Metallösungen *(aurum potabile)*. Alle Pflanzenstoffe, auch Äpfel, Birnen, Kirschen usw., Menschenblut, Harn und andere „subtile animalische Dinge" werden durch umständliche „Digestion" und „Zirkulation" in den später beschriebenen Gefäßen längerer Gärung und „Putrefaktion" unterworfen, und schließlich wird „der Geist" abdestilliert und vielmals rektifiziert.

Dafür und für eine Anzahl berühmter *aquae vitae* gibt das Buch Vorschriften und genaue Unterweisung für deren Bereitungs- und Destillationsweise.

Da alle diese Destillate *(Quintae essentiae)* stark weingeisthaltig sind, so fehlte auch Ulstad, obwohl die *aquae vitae* aus Wein mit stark aromatischen Spezereien und Pflanzenteilen destilliert wurden, jede Kenntnis und im Buche auch jede Erwähnung von destillierten Ölen.

Die Bedeutung, welche die Werke von Brunschwig und Ulstad heute noch für die Geschichte der Destillation haben, liegt in der eingehenden und sorgfältigen Beschreibung und bildlichen Darstellung der damaligen Destillationsweisen und Geräte.

Etwa 56 Jahre nach dem Brunschwigschen Destillierbuche und 28 Jahre nach der ersten Ausgabe des *„Coelum Philosophorum"* von Ulstad gab der Straßburger Arzt Walter Reiff

---

[1]) Philippi Ulstadii, patris nobilis *Coelum Philosophorum seu liber de secretis naturae, id est: quomodo non solum e vino, sed etiam ex omnibus metallis, fructibus, radicibus, herbis etc. Quinta essentia, sive aqua vitae, ad conservationem humani corporis educi debeat.* Argentor. 1526 und 1528 — Lugduni 1540 und 1553 — Parisii 1543 — August. Treboc. 1553 — Francofurti 1600.

Der Titel der deutschen Übersetzung war: Dess Edlen und Hocherfahrenen Herrn Philippi Ulstadii von Nürnberg Büchlein von Heimligkeiten der Natur, jetzund verdeutischt. Frankfurt am Mayn 1551.

Die in Paris im Jahre 1547 erschienene französische Übersetzung hatte den Titel: *Le Ciel des philosophes ou secrets de la nature.* Paris 1547.

(Gualtherus Ryff)[1]) ein drittes derartiges und für lange Zeit hochgeschätztes Destillierbuch heraus. Es hatte folgenden Titel:

New gross Destillirbuch, wohl gegründeter künstlicher Destillation, sampt underweisung und bericht, künstlich abzuziehen oder Separiren die fürnemste destillirte Wasser, köstliche *aquae vitae, Quintam essentiam,* heilsame oel, Balsam und dergleychen vielgüter Abzüge. Recht künstlich und viel auff bequeme art dann bisher, auch mit bequemerem Zeug der Gefäss und Instrument, des ganzen Destillirzeugs von Kreutern, Blümen, Wurzeln, Früchten Gethier und anderen stucken, darinnen natürliche feuchte und Elementische krafft, einfach oder mancherley gestalt vermischt und componirt; durch H. Gualtherum Ryff, Medicum & chirurgum Argentinensem, getruckt zu Frankfurt a./m. bei Christian Egenolff's seligen Erben im jar 1556.

Dieses Buch ist mit zahlreichen kolorierten Abbildungen von Pflanzen, von Öfen und Destilliergeräten versehen und ist in kerniger Weise mit guter Sachkenntnis geschrieben, infolgedessen es offenbar großes Ansehen, weite Verbreitung und mehrfache Nachahmung gefunden hat. Schon in der Vorrede imponierte der Verfasser durch furchtlose Kritik zeitgenössischer Autoren, besonders des damals als Reformators der Arzneikunde geltenden Theophrastus Paracelsus[2]). Der 197 Folio-Blätter (394 Seiten) umfassende Foliant ist in vier Abschnitte geteilt. Der erste, 52 Seiten umfassende Teil gilt der Erklärung und Beschreibung der Destillierkunst und der dazu dienlichen Geräte, der zweite und dritte Teil der Herstellungs- und Wirkungsweise der destillierten Wässer, und der vierte Teil der Bereitung der *Aquae vitae,* der Öle und Balsame.

---

[1]) Lebte in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts.

[2]) Ryff sagt darin unter anderem: „Es wird die hochlöbliche Artznei nit aus Kräutterbüchern oder aus schlechtem teutschen schreiben gelernet, wie leyder jetzo solche kunst nit in geringen missbrauch kompt viles teutsches unformiges schreibens halber, welches auch von etlichen die grossen name in medicina haben wöllen geschicht. Aus solchem schreiben will dann jeder arztniren und geschicht dardurch, dass der gemein man und etliche geachte leut iren leib anvertrawen einem Zanbrecher, Juden, Moench und alten vetteln. Dann bei diesen gilt mehr das geschwetz und der rhüm, dann die ware kunst. Wie da sagt das carmen:

Saepe rudes tantum facit ostentatio doctos,
Saepius haec rudibus nomina magna dedit.

Das ist: Kannst du dich dapffer geben aus,
Mit rhüm und schwatz hoch prangen raus,
So wirst du haben rhüm und gunst,
Ob du gleich seist ein esel sunst."

Die Erklärung der Destillation lautet noch ähnlich der 56 Jahre früher von Brunschwig gegebenen (fol. 45), ist indessen ausführlicher:

„Die rechte gründliche Distillation an ir selbs ist nichts anders, dann ein abzug der natürlichen feuchten von gewechs, oder andere irdischen materi, durch gewalt der hitz abgezoge oder abgetriebe. Solche herrliche kunst ist den alten Griechischen ärzten und Philosophen unbekannt gewesen und ein neuer fundt und aufbringens der nachkommenden, zum theyl erdacht und nützlich erfunden von wegen der zartigkeit der menschen diser zeit, so allein, was in auch wohlschmecket, für nützlich achten, ... dann zu dem dass solche künstliche *Abstractiones*, oder gedestillierte wasser, öl, *aquae vitae*, und andere dergleichen stuck sehr nützlich und künstlich, also, dass sie ir gewaltige Wirkung, welche sie vermögen in menschlichem cörper zu erzeygen, ganz augenscheinlich darthun und wirken. . . .

Es haben aber die natürlichen *Philosophi* solche kunst des Destillierens erstlich abgenommen in nachfolgung der natur, welche natur in der grössern welt durch krafft und macht der Sonnen und hitz die dämpff in der erden vorborgen, fürnemlich von wasser und feuchtigkeyt auffzeuchet, oder aufftreibet bis in die mitler region des luffts, von welcher sie zusammen getriben werden in einn nebel und wolken, so sich dann der selbig zerspreytet und schmelzet in Regen, Schnee oder Hagel, fallet er widerum herab zur erden. . . .

Solche natürliche abziehung der feuchte von eim ding und gewechs haben unsere vorfahren abgenommen aus obgemelter wirkung. Haben also die materi, von welcher sie solche feuchte haben abziehen wollen, in ein grösser Geschire, so unden in die runde weit mit einem bauch zusammen gethon, welches Instrument sich in der proportion der Spheren, darinnen wasser und erdreich versammelt, vergleicht wirt. So nun solche feuchte von der unterlegten hitz verdünnert und gesubtiliert, wird sie obersich getrieben, wo sich solche aufsteigende *vapores* wider erkületen unnd von der kelte gedensiert, sich dann in wasser zerlassende oder zerschmelzend, welcher durch solchs obergefess bequemlicher aussgeführt, gesammelt und zu mancherley nutzbarkeyt behalten und gebraucht werde." (New gross Destillirbuch, fol. 175—189.)

Der letzte Teil des Buches behandelt unter anderem auch „von rechter bereytung künstlicher Destillation etlicher fürnemer öle", das sind die zum Teil mit Wein destillierten Öle von Myrrha, Styrax liquidus, Sagapenum, Opopanax, Ammoniacum, Styrax calamita, Sacocolla, Benzoe, Ladanum, Galbanum, Terpentin, Mastix, Sandarak, Guajakholz, Rosmarin, Spik, Anis, Nelken, Zimt, Macis, Safran und aus verschiedenen Gewürzmischungen destillierte Öle[1]) (Balsame).

---

[1]) Es kann sich hierbei zum Teil nicht um eigentliche Öle gehandelt haben, sondern nur um aromatisiertes Wasser oder Spiritus. Denn eine Anzahl der genannten Stoffe, wie beispielsweise Benzoe, Guajakholz und Safran liefern selbst bei der Destillation im Großen kein flüchtiges Öl oder nur Spuren davon.

Bei dem Spik- oder Lavendel-Öl (fol. 186) ist erwähnt, daß es „gemeyngklich aus der Provinz Frankreich zu uns gebracht wird, in kleine glässlin eingefaßt und theuer verkaufft“[1]).

Wie wenig aber auch Ryff die Natur der flüchtigen Öle erkannte und wie primitiv deren Gewinnungsweise noch war, ergibt sich aus der auf fol. 187 und 188 seines Destillierbuches beschriebenen Anweisung, „wie man von etlichen starken guten gewürz köstliche öle destilliren soll“. Dabei wird für die Bereitung besonders guter Öle von Nelken, Muskatnuß, Macis und Safran empfohlen, diese Gewürze zerstoßen mit rektifiziertem Weingeist zu destillieren, und wenn die „Geister“ heraus sind und Öl zu destillieren beginnt, soll die Masse herausgenommen und zwischen erwärmten Metallplatten das Öl abgepreßt werden. Dieses Öl soll dann durch „Zirkulation“ rektifiziert werden, bis es klar wird.

Unter den weiteren, um die Mitte des 16. Jahrhunderts erschienenen, die Arzneipflanzen und die Gewinnung der destillierten Wässer einschließlich der Destillationsweisen und Geräte behandelnden größeren Werken sind die schon erwähnten von Matthiolus und Lonicer durch ihren Gehalt und zahlreiche Abbildungen beachtenswert.

Der erstere widmet in seinem umfassenden Werke[2]) der Destillation ein reich illustriertes Kapitel: *„De ratio destillandi aquas ex omnibus plantis“*, hat aber destillierte Öle nur beiläufig berücksichtigt.

Adam Lonicer dagegen hat in seinem um das Jahr 1551 verfaßten Kräuterbuche[3]) auch die Destillation der Öle zum Teil

---

[1]) In dem um das Jahr 1563 von Gualtherus Ryff herausgegebenen Buche „Reformirte Apothek“ befindet sich (fol. 191) im weiteren die interessante Angabe: „Bei der Destillation der Lavendelblüthen schwimmt gemeiniglich oben ein schön wohlriechend öl. In der Provinz in Frankreich um Narbona, wo solche Gewächse haufenweise wachst, wird sie in sonderlicher Weise destillirt, wie man denn dort auch solch oel von anderen nutzbaren und wohlriechenden kräutern, blumen, früchten und wurzeln abziehen mag.“

Diese Angaben sind geschichtlich von Interesse, weil sie in der deutschen Literatur wohl die erste sichere Bekundung der offenbar schon zu Anfang des 16. Jahrhundert bestehenden Industrie ätherischer Öle in Frankreich sind.

[2]) Siehe S. 47 Note 3.

[3]) Siehe S. 48 Note 2.

beschrieben und für sie ein besseres Verständnis bekundet. In der Vorrede des Buches (S. 1 und 2) wird gesagt:

„Dieweil der Gebrauch der gebrannten Wasser so von allerhand Kräutern und Gewächsen durch die Kunst der Destillirung abgezogen werden, an allen Orten so gar gemein ist, dass auch die geringsten Leute sich der Destillirung befleissigen, deswegen habe ich es vor gut angesehen, eine kurze Einleitung und Bericht des Destillirens zu beschreiben. Zudem werden viel herrliche und kräfftige Öhle von Gewürzen und Samen, als von Zimmet, Nägelin, Anis und dergleichen anderen vielen mit merklichem Nutzen der Kranken durch das Destilliren zu Wege gebracht[1]. .... Diese Kunst des Destillirens ist fast eine neue, und nicht gar alte Erfindung, den alten griechischen und lateinischen *Medicis* unbekannt und gar nicht in Gebrauch gewesen."

Für die allgemeinere Einführung destillierter Wässer und weingeistiger aromatischer Destillate in das Arzneiwesen hatte das Brunschwigsche Destillierbuch am Anfange des 16. Jahrhunderts offenbar eine nachhaltige Anregung ebenso wie für die technische Vervollkommnung der Destillierkunst gegeben. Es scheint fast, als hätten die Kräuter- und Destillierbücher während der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts die damaligen meistens aus grauer Vorzeit stammenden Antidotarien bald überflügelt. Die soeben genannten Schriften erfuhren im Laufe des 16. Jahrhunderts eine Anzahl von Wiederdrucken und Nachdrucken in verschiedenen Städten im In- und Auslande.

Die durch umfassendes Wissen und literarische Tätigkeit hervorragenderen Fachgelehrten dieser Zeit waren die schon genannten Valerius Cordus und Conrad Gesner. Ihre Schriften erschienen um und nach der Mitte des 16. Jahrhunderts und gewannen bald um so mehr Ansehen und behördliche Anerkennung, als sie nach dem Vorbilde der zuvor erschienenen Werke hergestellt waren und diese durch gründlicheres Wissen, klarere Darstellung und vielfache Bereicherung übertrafen.

Valerius Cordus (geb. 1515 zu Simshausen in Oberhessen, gest. 1544 zu Rom), dessen Vater Professor der Medizin in Marburg war, studierte dort Arzneikunde, erhielt im Jahre 1531 das akademische Baccalaureat und ging in demselben Jahre nach Wittenberg, um die Vorlesungen Melanchthons zu hören. Er erhielt dort bald die *venia docendi* und las über die *„Materia*

---

[1] Nächst der zuvor erwähnten Verwendung von Rosenöl und einigen anderen destillierten Ölen als „Ölzucker" im Altertum dürfte diese Angabe eine der ersten über den arzneilichen Gebrauch destillierter Öle sein.

medica" des Dioscorides. Diese Vorträge scheint Cordus niedergeschrieben zu haben; sie wurden fünf Jahre nach seinem Tode von Ruellius in Frankfurt a. M. in deutscher Übersetzung herausgegeben. Conrad Gesner in Zürich (geb. 1516, gest. 1565), ein durch vielseitige Gelehrsamkeit und literarische Tätigkeit ausgezeichneter arzneikundiger Schriftsteller, gab im Jahre 1561 (vielleicht schon 1557) die von Cordus hinterlassenen Kommentare zum Dioscorides und andere wissenschaftliche Schriften, wahrscheinlich mit vielen eigenen Hinzufügungen, und mit Beigabe einer eigenen Schrift heraus[1]. Nur ein botanisches Werk, die *Historia plantarum,* eine Beschreibung der in der Arzneikunde gebrauchten Pflanzen (ein Foliant von 224 Seiten mit vielen Abbildungen) scheint Cordus selbst im Jahre 1540 herausgegeben zu haben.

Die *„Annotationes"* des Valerius Cordus haben für die Geschichte der Destillation der ätherischen Öle teils durch das Ansehen und den Einfluß ihres Autors, teils durch dessen treffliche Sachkenntnis und durch die Zeit des Erscheinens in einem wissenschaftlich und literarisch so produktiven Jahrhundert hervorragende Bedeutung. Hatten Brunschwigs Destillierbücher hinsichtlich der Technik der Destillation einen Rückschritt von dem Wissen und Können des arabischen Zeitalters bekundet, so hatten Ulstad, Ryff und Matthiolus diese Laborantenkunst

---

[1] Der Titel dieses Folianten ist: *In hoc volumine continentur Valerii Cordi Simesusii* Annotationes in Pedacii Dioscoridis *Anazarbei de medica materia libros quinque longe aliae quam antea sunt hac sunt evulgatae.*

Ejusdem Val. Cordi Historiae stirpium *libri quatuor posthumi nunc primum in lucem editi, adjectis etiam stirpium iconibus et brevissimis Annotatiunculis.* Sylva *qua rerum fossilium in Germania plurimarum. Metallorum, Lapidum et Stirpium aliquot rariorum noticiam brevissime persequitur, nunc hactenus visa.*

De artificiosis extractionibus *liber.* — Compositiones *medicinales aliquot non vulgares. — Hic accedunt* Stockhornii *et* Nessi *in Bernatium Helvetiorum ditione montium, et nascentium in eis stirpium, descriptio* Benedicti Aretii, *Graecae et Hebraicae linguarum in schola Bernensi professoris clarissimi. Item* Conradi Gesneri De Hortis Germaniae *liber recens una cum descriptione Tulipae Turcarum, Chamaecerasi montani, Chamaeopiti, Chamaenerii et Conizoidis. — Omnia summo studio atque industria doctissima atque excellentis viri* Conr. Gesneri *medici* Tigurina *collecta et praefationibus illustrata.* — 1561 Argentorati excudebat Josias Rihelius.

wieder gefördert, und ihre Schriften, sowie die des Adam Lonicer und anderer Zeitgenossen, hatten während dieser Ära der destillierten Wässer und *„aquae vitae"* das Destillierwesen wieder klarer gestellt und manche Destilliergeräte der Vorzeit der Vergessenheit entzogen oder verbessert, oder neue hergestellt.

Auf diesem Boden führten Cordus und Gesner das erworbene Wissen und die technische Fertigkeit weiter; bei der kurzen Lebenszeit des ersteren setzte der letztere die in gemeinsamem Streben vollbrachten Arbeiten fort und gelangte auch in der Folge zu gereifteren Resultaten.

In den *„Annotationes"* bespricht Cordus in dem *„Liber de artificiosis extractionibus"* in der Abteilung *„de destillatione oleorum"* (fol. 226) die Natur der durch Auspressung und der durch Destillation gewonnenen „Extrakte" von Pflanzen. Hinsichtlich der öligen Pflanzenbestandteile unterscheidet Cordus die durch Auspressen erhaltenen dickflüssigen, zähen, fetten Öle *(oleum crassum, viscosum, terrestre)*, wie die Öle der Samen und Nüsse, von denen manche auch geistiger *(aerea)* Art sind und sich von „irdischen" Substanzen durch Destillation trennen lassen. Als Beispiel für die erstere Gruppe führt Cordus eine Anzahl der gewöhnlicheren fetten Öle an, für die der destillierten Öle die des Carpobalsams[1]), der Cardamomen, der Cubeben, des Pfeffers, der Nelken, des Zimts, der Macis, der Muskatnüsse, des Aloeholzes und der gangbarsten Umbelliferenfrüchte wie *Angelica, Ligustrum, Libanotus, Pastinaca, Carvum, Cuminum, Apium, Petroselinum, Pimpinella, Anis,* Fenchel und *Anethum.*

Bei der Beschreibung der Eigenschaften der destillierten Öle erwähnt Cordus auch die auffallende Eigenschaft des Anis- und Fenchelöls, butter- oder spermacetartig zu erstarren, und des Zimt- und Nelkenöles, im Wasser unterzusinken.

Die Destillationsweise der flüchtigen Öle hat Cordus in diesem Werke (fol. 229) mit Beifügung der Abbildung eines von ihm dafür eigens konstruierten gläsernen Kolbens und Helmes in präziser Weise[2]) beschrieben.

---

[1]) Carpobalsamum hießen die früher arzneilich gebrauchten Früchte von *Balsamea meccanensis* Gleditzsch (*Balsamodendron Opobalsamum* Kunth).

[2]) „Eliciuntur haec olea per destillationem in arena, ita ut tusa aromata aut semina injiciantur in cucurbitam vitream luto intectam optime, una autem vice ad unc. iii injiciantur, et sint trita secundum capacitatem cucurbitae,

Das die *„Annotationes“* des Valerius Cordus an Gehalt und Bedeutung hinsichtlich der Destillierkunst noch übertreffende Werk war das von Conrad Gesner in lateinischer Sprache wahrscheinlich schon um das Jahr 1550 herausgegebene Buch *Thesaurus* Euonymi Philiatri:

„De remediis secretis. Liber physicus, medicus et partim etiam chymicus et oeconomicus in vinorum diversi saporis apparatu, medicis et pharmacopolis omnibus praecipue necessarius. Quem praeter haec qua antea prelo commissa fuere, quam plurimis fornacum figuris et auximus et illustravimus. Tiguri 1552 — Lugduni 1557—1566 — Francof. 1578.

Schon im Jahre 1555 erschien eine deutsche Bearbeitung dieses Buches unter dem Titel:

„Ein kostlicher theurer Schatz des Euonymus Philiatrus, darinnen behalten sind vil heymlicher gütter stuck der arzney, fürnemmlich aber die art und eygenschafften der gebrannten wasseren und ölen, wie man dieselbigen bereiten sölle: desgleychen yeder wasseren und ölen art und eygenschafft, nutz und brauch. Item alles mit schönen lieblichen figürlinen angezeigt unnd Item wie man mancherley weyn bereiten sölle, auch den abgestandenen durch hilff der gebrannten wasseren, gewürtzen unnd anderley materi widerumb helffen möge für die augen gestellt, ganz lustig, nutzlich und güt allen Alchemisten, haushalten: insbesonders den Balbiererern, Apothekern und allen liebhaberen der Arztney. — Erstlich in Latin beschrieben durch Euonymum Philiatrum, unn newlich verteutscht durch

---

infundatur deinde ad vi lib. aquae clarissimae ac misceto diligenter. Pone deinde cucurbitam in capellam aptam fornaci et arena imple, et non attingat fundum, sed intersit arena. Cucurbitae impone alembicum vitreum, cujus rostrum desinat in stanneam vel ferream fistulam (stanno forte addendum) intus et foris illitam; ea fistula transeat in obliquum per vas quod habet in se aquam frigidam, ut inter destillandum egrediens cum oleo liquorum refrigeretur, claude juncturas accurate, madefacto papyro vel linteo et suppone exceptorium. Postea accende ignem lentum et vide ne nimium surgat et ebulliat in alembicum, quod in cucurbita continetur. Semina enim quaedam ut anisum propter raritatem substantiae suae, simulque viscosum largiter ebulliunt, ideo non statim alembicum imponere debemus, sed posteaquam bullas excitari videris et vaporem sursum ferri. Quod cum fiet depone alembicum et immisso bacillo agita, ita resolvetur in vaporem spuma, quae postea mediocri igne moderari, compesci et excitari potest. Quo facto impone rursus alembicum, et circumlutatio satis, ac destillari sine cessatione, donec conjeceris nullum amplius intus contineri oleum: quod visu et gustu statim percipies: nam cum gustu destillantes guttae non amplius resipient injecti aromatis saporem, desistendum est ne aroma fundo cucurbitae inhaereat et exuratur. Deinde segrega contentum in destillata aqua oleum optimum, quo potes artificio. Porro notandum est, quaedam ex his oleis aquae innatare, quaedam fundum petere.“ (De artificiosis extractionibus, vol. 2, fol. 226.)

Johannem Rudolphum Landenberger zu Zürich: vormals in Teutsche sprach niemals gesähen. Getruckt in Zürich bei Andrea und Jacobo den Gessneren gebrüder im jar als man zalt von Christi unseres Heylands geburt 1555."[1])

Im Jahre 1583 erschien, ebenfalls in Zürich, mit einem unveränderten Abdruck dieses Buches ein von Conrad Gesner geschriebener und nach dessen im Jahre 1565 erfolgtem Tode von Caspar Wolf in dem ursprünglichen lateinischen Texte herausgegebener, von Jacob Nüscheler ins Deutsche übertragener zweiter Teil dieses Buches unter folgendem Titel:

Ander Theil des Schatzes Euonymi von allerhand künstlichen und bewerten ölen, wasseren und heymlichen Arzneyen, sampt ihrer ordentlichen bereytung und dienstlichen Figuren. Erstlich zusammen getragen durch Herrn Doctor Cunrat Gesner, Demnach von Caspar Wollfen der Arzneyen Doctor. Zürich; in Latin beschrieben und in Truck gefertiget, jetzt aber newlich von Johann Jacobo Nüscheler Doctoren, in Tütsche Sprach vertolmetschet. 1583.

Im Vergleich mit dem etwa 50 bis 65 Jahre früher geschriebenen Destillierbuche Brunschwigs bekunden Gesners Schriften, besonders der zweite Teil, einen beträchtlichen Fortschritt in der Technik der Destillation und in der Kenntnis der destillierten Öle. Die erste deutsche Ausgabe vom Jahre 1555 enthält mehrere Kapitel „von den destillirten ölen" (S. 212—249) und von „Balsamen und anderen kostlichen krefftigen und artig zusammen gesetzten ölen" (S. 249—273). In diesen ist die Destillation einer Anzahl von Ölen mit Abbildung der Destilliergefäße beschrieben, so des Spikenblumen-(Lavendel-)öls, des Rosmarinöls, des Rautenöls, des Zimtöls, des Nelkenöls, des Muskatnußöls und „anderer gleichen stucken", sowie auch (S. 217 und 247) des Wacholder-Beeren- und -Holzöles durch *destillatio per ascensum* und durch *destillatio per descensum*. Von Gummiharzen und Harzen sind die destillierten Öle des Ammoniacums, der Benzoe, des Galbanums, des Ladanums, der Myrrhe, des Opopanax, des Styrax liquidus und calamita, des Mastix und

---

[1]) Dieses berühmte Buch erlebte für mehr als ein Jahrhundert eine beträchtliche Anzahl von Nachdrucken und fand offenbar eine große Verbreitung. In englischer Übersetzung von Morvyng erschien es im Jahre 1559 unter dem Titel: *New book of distillation called the treasure of* Euonymus. London 1559, 1564, 1565. Eine französische Übersetzung erschien im Jahre 1555 in Lyon.

Das von Gesner gewählte Pseudonym dürfte von *evonymus*, Spindelbaum oder Pfaffenhütchen und *philiatros*, φίλος ἰατρός, Freund der Arzneikunst hergenommen sein.

des Terpentins beschrieben. Auch die Öle von Guajak- und Sandelholz und einiger anderer Hölzer und Rinden sind erwähnt (S. 244—247) und deren Destillation beschrieben.

Im zweiten im Jahre 1583 erschienenen Teile, der offenbar mehr eine bereicherte Neuausgabe des ersten ist, sind nahezu dieselben Gegenstände und Abbildungen enthalten.

Wie sehr indessen auch Gesner noch in den traditionellen Begriffen über die Natur der Destillationsprodukte befangen war, ergibt sich aus folgender in der Vorrede der ersten deutschen Ausgabe enthaltenen Anpreisung der Destillation als einer Kunst, mittels der aus den Arzneistoffen

„die aller reinest, edelst, krefftigst und durchtringest substanz, so die arzet nennen, das fünfft wäsen *(quinta essentia)*, von der unreinen, groben, yrdischen, unnützen und untaugliche substanz abgesünderet und ausgezogen werden."

Und weiter heißt es:

„demnach so findest du in diesem buche vergriffen die fürträfflichen und tugendreychen stuck und arznyen, so die künstler, arzet und Alchymisten als sundere geheimnüssen und secret der natur, mit großem fleyss verborgen und verhalten habend: als da sind die wohlriechenden wasser, die öl die aus kreüteren, gewächsen, blümen, früchten und wurzeln gezogen und separirt werden."

Auf eine bessere Kenntnis der destillierten Öle selbst läßt indessen folgende Angabe im ersten Bande (S. 103) schließen:

„Lass ordentlich destilliren in wärmer äschen, von der absünderung und scheidung des öls vom erdreych, so wirst du sähen von den selbigen materi, so auf diese art destillirt wirdt, ein feyn lauter, schön und klaar wasser und öl herabfliessen, welches in im hatt de lufft oder des luffts eigenschafft, und das wasser, das ist die substanz unn das wäsen, so das Element lufft und wasser in im hatt."

Die Verworrenheit der Begriffe über destillierte und durch fette Öle extrahierte aromatische Öle läßt sich indessen auch noch in Gesners wie in Cordus Schriften mehrfach wahrnehmen. So werden in dem als „destillierte Öle" bezeichneten Kapitel zuweilen drei bis vier Darstellungsweisen ein und desselben „destillierten" Öles beschrieben, darunter neben der angegebenen Bereitung durch Destillation auch die durch Abkochung oder Digerieren (Zirkulation) mit fetten Ölen, so z. B. für Rosenöl (pag. 224 und 236), für Lavendelöl (pag. 337), für Mairan, Myrrhen und andere Öle (pag. 332).

Auch empfehlen die Gesnerschen Anweisungen für die Destillation der Öle vielfach noch eine zuvorige Anfeuchtung des

Pflanzenmateriales mit Weingeist *(aqua vitae)*. Die Öle werden als eine „feiste Feuchtigkeit" bezeichnet, welche den „Kräutern, Blüten und Wurzeln innewohnt". Solche Blüten, welche einen zarten Duft haben, wie Rosen, Jasmin usw., werden schichtenweise mit anderen völlig geruchlosen Blüten oder Blättern in die Destillierblase gepackt, damit diese das Aroma aufnehmen und an das Destillat leichter abgeben.

Neben manchen trefflichen Anweisungen enthalten Gesners Schriften auch Beschreibungen von Destillierweisen, welche den völligen Mangel einer klaren Unterscheidung zwischen aromatischen fetten und destillierten Ölen bekunden. So gibt Euonymus Philiatrus unter anderen folgende Anweisung für die Bereitung der destillierten Öle einiger Spezereien, namentlich aus Nelken, Muskatnuß, Macis, Benzoe, Storax, Myrrhe, Safran usw.:

„Die Specerei wird grob gepulvert, dann mit *aqua vitae* durchfeuchtet und in den gläsine retorte gethan und bei gelinder Wärme destillirt. Wenn das öl anfahrt zu fliessen, so nimm die materi der specereyen aus dem kolben und thus in sin säcklin, welches wohl verbunde sye mit einem faden, und trucks aus under einer prässen. Also dass du beide blăch der prässen wohl heiss machest. Und also gebürt es sich das ausgetruckt öl destilliren, rectificiren und circuliren, damit auff diese weis das rein lauter öl werde geschieden von der groben yrdischen materi. Demnach mag man wohl widerumb die häpffen putrificiren und digeriren mit dem vorgemeltem *aqua vitae,* so von anderem abgesünderet worden. Unn zum letzten widerumb destilliren."

Hierbei wurde die Destillation im Beginne unterbrochen und das mit ätherischem Öle durchdrungene fette Öl abgepreßt und von diesem alsdann durch Destillation das ätherische Öl gesondert[1]).

Für die Gewinnung des ätherischen Öles von Blumen gibt Philiatrus folgende Anleitung:

„Die Blůmen der Spicken oder des Lavender solt du eine kurze Zeyt lang sonnen in einer grossen gläsinen retorte und darnach ein wasser in einem alembik darvonnen destilliren und abziehen. Dieses Wasser durch den ganzen Sommer gesetzt an ein warme statt an die Sonnen, so treybt es für und für öl über sich, welches öl du allwägen solt von dem wasser separiren und absündern mit einem fäderlich und dasselbe fleyssig behalten in einem gläsinen guttern[2]) wohl vermacht und verstopfet."[3])

Als letzter bedeutender Praktiker, Gelehrter und Schriftsteller zur Zeit der Herrschaft der Destillierbücher gilt der viel-

---

[1]) Ein köstlicher theurer Schatz etc. Ausgabe 1555, fol. 215—217.

[2]) Flasche.

[3]) Ein köstlicher theurer Schatz etc. Ausgabe 1555, fol. 222.

seitig gebildete neapolitaner Edelmann Giovanni Battista della Porta (geb. 1537, gest. 1615). Von dessen in 20 Büchern hinterlassenen Werken[1]) sind zwei *„liber de destillatione"* und *„liber de vinis"* für die Geschichte der destillierten Öle insofern von erheblicher Bedeutung, als Porta von allen seinen genannten allerdings älteren Zeitgenossen die klarsten Ansichten über die Destillation und die Destillationsprodukte hatte. Beide etwa um das Jahr 1563 geschriebenen Bücher zeichnen sich vor den ähnlichen Schriften seiner Vorgänger durch umfassendere Sach- und Literaturkenntnis und durch Originalität in Forschung und Darstellung aus.

Porta unterscheidet bestimmt und klar zwischen fetten, ausgepreßten und destillierten Ölen, beschreibt ihre Gewinnungsweise sowie die Destillation der aromatischen Wässer und die Trennung der flüchtigen Öle vom Wasser und die dafür dienlichen Geräte. Allein auch bei diesem selbständig denkenden und aufgeklärten Praktikanten ist die Bezeichnung Destillation noch der traditionelle Inbegriff mancherlei Absonderungs- und Extraktionsweisen von Pflanzenstoffen; ebenso verbleibt Porta noch bei der gemeinsamen Bezeichnung von Öl für einzelne hygroskopische Präparate z. B. *oleum ex salibus, oleum ex tartaro, oleum ex soda* usw.

Wie sehr indessen auch Portas Anschauungsweise über das Wesen der Destillation und über die dabei und durch Wärme herbeigeführten Vorgänge mit denen seiner Zeitgenossen in Einklang stand, bekundet die Vorrede zu dem zehnten Buche (pag. 367) *„De destillatione"* seiner *„Magiae naturalis libri"*[2]).

---

[1]) Jo. Baptistae Portae, Neapolitani, *Magiae naturalis libri viginti, in quibus scientiarum naturalium divitiae et deliciae demonstrantur. Iam de novo, ab omnibus mendis repurgati, in lucem prodierunt.* Romae 1563 — Antwerp. 1564 — Hanoviae 1619.

[2]) „Iam ad artes deventum est, et a distillatione duximus sumendum initium neotericorum inventum, res mira ultra mortalem sortem laudanda, non quae a sciolis et vulgaribus usurpari solet, nam verum esse corrumpunt, destruuntque sed ad causarum gnaris pertractata. Docet enim haec ars admirabilis, ut gravia corpora fiant spiritus et subliment et spiritus crascescant ac corpora evadant. Rerum vires, quae mole obrutae concultatae, suis veluti in loculis delitescentes puriores, tenuioris et absque ulla impurioris materiae accessione e plantis, metallicis, lapidibus et gemmis elicere, easque veluti non sua forte contentas, nobiliores in sublime educere, ac veluti in coelum

Diese und eine Anzahl anderer weniger bekannter Kräuter- und Destillierbücher des 16. Jahrhunderts waren damals die hauptsächlichsten Handbücher für den Betrieb der Arzneikunde und der Herstellung der durch Destillation gewonnenen Wässer, Öle und weingeistigen Destillate. Sie hatten die zum Teil aus ferner Vorzeit überkommenen Arzneibücher *(Antidotaria)* zuerst ergänzt, später ersetzt. Der sich allmählich vorbereitende Übergang von den Destillierbüchern zu den Arzneibüchern, fortan *Dispensatoria* genannt, fand vorerst Ausdruck in dem Erscheinen einiger diesen Wandel bezeichnenden Werke. Dazu gehören als erster Anstoß das wohl älteste deutsche Arzneibuch von Ortolff Meydenberger[1]) und später die Schriften von Otto Brunfels (geb. 1488, gest. 1534)[2]), von Leonhard Fuchs (geb. 1501, gest. 1566)[3]) und von W. H. Ryff (lebte in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts)[4]).

Obwohl die Destillierkunst durch Beobachtung und Erfahrung allmählich in Methoden und Geräten verbessert worden war, hatte in der Arzneikunst durch die von Paracelsus (geb. 1493, gest. 1541) angeregte Rückkehr zu chemischen Heilmitteln die Alleinherrschaft der destillierten Wässer nach und nach abgenommen. Damit verminderte sich die einstige Bedeutung der Kräuter- und Destillierbücher und das Ansehen der „gebrannten Wässer" im Arzneiwesen. An ihrer Stelle aber gewannen die allmählich in Gebrauch kommenden destillierten (gebrannten) Öle größere Bedeutung und kamen als wesentliche Objekte der Destillation

---

sustollere, poterimus chymisticis organis plantarum virtutes investigare et melius quam veteres gustu. Quid igitur majus poterit excogitari. Natura est res producere, ac viribus dotare, artis est productas nobilitare, ac multiplicibus viribus ditare. Accedat lector φιλομαθής, a natura secretorum perscrutator, nam distillationes haudquaquam inglorius tractabit. Primo aquas et olea extrahemus, mox esse tincturas, elixires, sales et ejusmodi similia. Mistum quodammodo in elementa dissolvere, ac singula puriora reddere, varias et adversantes, suas facultates separare et elicere, ut ex voto uti possimus, aliaque, quae scisse et novisse non paenitebit."

[1]) Ortolff von Bayrland. Arzneibuch. Hie fahet an eyn büchelin von manigerley Artzeney. Mainz 1485.

[2]) Spiegel der Arznei. Straßburg 1532. — Reformation der Apotheken. Straßburg 1536.

[3]) De componendorum miscendorumque medicamentorum ratione. 1549.

[4]) Reformirte deutsche Apothek. Frankfurt a. M. 1563.

mehr und mehr zur Geltung; und das vorerst in dem Arzneiwesen und in der Apothekerkunst. Dies vollzog sich gleichzeitig mit dem Übergange der Destillierbücher zu den Arzneibüchern. Dieser Wandel fand gegen Ende des 16. Jahrhunderts statt und wird, obwohl längst vorbereitet, geschichtlish meistens mit dem Erscheinen des *Dispensatorium Noricum* des Valerius Cordus im Jahre 1546 identifiziert.

Cordus (geb. 1515, gest. 1544) hielt sich von Wittenberg aus besuchsweise öfter bei seinem Onkel, dem Apotheker Ralla, von 1532 bis 1560 Besitzer der Salomo-Apotheke in Leipzig, auf und scheint dort die Destillierkunst und die Anfertigung chemisch-pharmazeutischer Präparate mit Interesse betrieben zu haben. Auf Rallas Anregung und mit dessen Mithilfe sammelte Cordus bewährte Vorschriften zur Anfertigung destillierter Wässer und anderer pharmazeutischer Präparate, welche Ralla veröffentlichte.

Diese Kompilation, weit mehr aber seine Vorlesungen über die *Materia medica* des Dioscorides und seine im Jahre 1540 veröffentlichte *„Historia Plantarum“*, hatten den Ruf des jungen Gelehrten begründet. Während seiner botanischen Streifzüge durch Deutschland scheint Cordus um das Jahr 1541 auch nach Nürnberg gekommen zu sein und dort in ärztlichen Kreisen verdiente Beachtung gefunden zu haben. Im Jahre 1542 beauftragte der Rat der Stadt Nürnberg ihn mit der Abfassung eines Dispensatoriums für die städtischen Ärzte und Apotheker. Cordus erfüllte diese Aufgabe mit Beihilfe seines Onkels Ralla und eines befreundeten, berufstüchtigen Apothekers, Caspar Pfruend in Torgau. Das Buch fand den Beifall des Nürnberger Rates und wurde im Jahre 1546, also zwei Jahre nach dem Tode des Cordus, in Nürnberg gedruckt[1]). Die ersten beiden schnell

---

[1]) Pharmacorum omnium, *quae quidem in usu sunt,* conficiendorum ratio. *Vulgo vocant* Dispensatorium pharmacopolarum. *Ex omni genere bonorum authorum, cum veterum tum recentium collectum, et scholiis utilissimis illustratum. in quibus obiter, plurium simplicium, hactenus non cognitorum vera noticia traditur.* Authore Valerio Cordo. *Item de collectione repositione et duratione simplicium. De adulterationibus quorundam simplicium. Simplici aliquo absolute scripto, quid sid accipiendum, Ἀντιβαλλόμενα, id est, Succedanea, sive Quid, pro Quo. Qualem virum Pharmacopolam esse conveniat. Cum indice copioso.* Norimbergae, apud Joh. Petreium.

Die Richtigste Ordnung/ist
ein jedes an seinen Orth/
Verhüttet viel Schaden/und giebt
gute Förderung.
Ubi non ordo.
Ibi confusio.
M.DC.XXIX.
LABOR ET VIGILANTIA MULTUM
CR
L. Kilian. Sculpsit.
I.B. Invent. 1629.

Fig. 3.

aufeinander folgenden Auflagen tragen kein Datum. Erst die dritte Nürnberger Auflage trägt die Jahreszahl 1548. Das Buch schien als maßgebendes Arzneibuch allgemein Aufnahme zu finden, und seine Originalausgabe sowie eine von Conrad Gesner mit Zusätzen versehene spätere Bearbeitung wurden vielfach nachgedruckt.

Dieses in Kürze „Dispensatorium Noricum" genannte, gewöhnlich, wenn auch nicht ganz mit Recht[1]) als erstes deutsches Arzneibuch geltende Werk hat bis zu Ende des 17. Jahrhunderts Geltung behalten, obwohl es diese nach etwa 20 Jahren mit einem zweiten ähnlichen Werke, der Augsburger Pharmakopöe von Adolf Occo, teilen mußte[2]).

Ungeachtet der während des 16. Jahrhunderts herrschenden und noch weit in das 17. Jahrhundert reichenden Unklarheit und Verworrenheit über das Wesen der Destillationsprodukte und der destillierten Öle gewannen die Darstellung und allmählich auch ihr Gebrauch in der Arzneikunst, in den Gewerben, sowie auch im Haushalt mehr und mehr Boden. Unter den ärztlichen Laboranten und Schriftstellern scheint der in Andernach im Jahre 1487 geborene und im Jahre 1574 als Professor der Medizin in Straßburg gestorbene Johann Winther[3]) sich besonders durch die mit Interesse und Sorgfalt betriebene Gewinnung einer größeren Anzahl der gewöhnlichen destillierten Öle verdient gemacht zu haben.

Überhaupt fand die Destillation aromatischer Wässer und Öle von nun an hauptsächlich in Apothekerlaboratorien statt,

---

[1]) Siehe S. 61.

[2]) Pharmacopoea *seu* Medicamentarium pro Republica Augustana. Author Adolphus Occo. Augusta Vindelicorum 1564.

Auch von diesem Arzneibuch erschienen bis zum Jahre 1734 in steter Reihenfolge viele Nachdrucke und Neudrucke. Von diesen trugen spätere zum Titel den Beisatz *„reformata", „renovata et aucta"*.

Der große und mehr als 1½ Jahrhundert dauernde Absatz dieser beiden Arzneibücher erklärt sich einerseits dadurch, daß sie an Stelle der veralteten *Antidotaria* und der die Anforderungen der erweiterten Arzneikunst nicht mehr befriedigenden Destillierbücher für die Praxis zweckdienlichere, umfassendere Kompilationen darboten, und andererseits durch die im Laufe des 16. und 17. Jahrhunderts schnell zunehmende Begründung von Apotheken.

[3]) Guintheri Andernacei *Liber de veteri et nova medicina tum cognoscenda tum facienda.* Basiliae 1571.

wo auch die Destilliergeräte im Laufe der Zeit mancherlei Verbesserungen erfuhren[1]).

Für das geschichtliche Studium der Einführung der destillierten Öle in Arzneiwesen, Gewerbe und Handel sind daher außer den genannten Nürnberger und Augsburger Pharmakopöen fortan die maßgebenden Arzneibücher und noch mehr die vom 16. Jahrhundert an eintretenden städtischen Taxordnungen für den Betrieb des Arzneiwaren- und Spezereihandels zuverlässige Auskunftsquellen, wie das in neuerer Zeit die Preislisten des Großhandels und der Fabrikanten sind.

Auf Grundlage dieser Dokumente[2]) haben die früher bekannten, meistens noch im Gebrauch gebliebenen ätherischen Öle im Laufe des 16. und 17. Jahrhunderts in folgender Zeit, wenn nicht die erste Verwendung, so doch die erste gesetzlich bekundete Einführung in den Handel gefunden.

Von destillierten[3]) Ölen waren in Gebrauch[4]):

Bis zum Anfange des 16. Jahrhunderts:

Benzoeöl, Calmusöl, Cedernholzöl, Costusöl, Mastixöl, Rosenöl, Rosmarinöl, Salbeiöl, Spiköl, Terpentinöl, Wacholderholzöl, Weihrauchöl, Zimtöl.

---

[1]) Das auf S. 63 stehende Faksimile des Titelblattes eines solchen Apothekerbuches der *Res publica Gorlicensis* vom Jahre 1629 ist charakteristisch durch das auf ihm hervortretende Überwiegen der Destillier- und Zirkulationsgeräte, sowie durch den Ausdruck des in den alten Apothekenlaboratorien waltenden Ordnungssinnes.

[2]) Die, außer den zuvor genannten Destillierbüchern, für diese übersichtliche Zusammenstellung berücksichtigten Arzneibücher sind die Ausgaben des *Dispensatorium Noricum* aus den Jahren 1546, 1552, 1559, 1563, 1580, 1589, 1592 und 1612, die der *Pharmacopoea Augustana* aus den Jahren 1580, 1597 und 1640, und das *Dispensatorium Brandenburgicum* vom Jahre 1698.

Von der großen Anzahl städtischer Taxordnungen sind dafür besonders herbeigezogen die der folgenden Städte: Berlin 1574 — Frankfurt a. M. aus den Jahren 1582, 1668, 1710 — Nürnberg aus den Jahren 1552, 1613, 1624, 1644, 1652 — Worms 1582 — Straßburg 1586 — Wittenberg 1599, 1632 — Halberstadt 1607, 1697 — Halle 1643, 1700 — Ulm 1649 — Bremen 1644, 1664 — Dresden 1652 — Leipzig 1669, 1689, 1694.

[3]) Bei der Schwierigkeit der genauen Feststellung der Bereitungsweise der fraglichen Öle und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß man früher unter einem destillierten Öl häufig etwas anderes verstand als heute, ist es nicht ausgeschlossen, daß sich unter den genannten auch eine Anzahl *Olea cocta* oder *infusa* befinden.

[4]) Einzelne Öle, welche ihrer giftigen Eigenschaften halber von dem freien Verkehr ausgeschlossen waren, wie z. B. Bittermandelöl, Kirschlorbeeröl usw.,

Dazu kamen:

Vom Jahre 1500 bis 1540:

Aloeholzöl, Angelicaöl, Anisöl, Cardamomenöl, Carpobalsamöl[1]), Cubebenöl, Feldkümmelöl, Fenchelöl, Kümmelöl, Libanotisöl, Liebstöckelöl, Macisöl, Muskatnußöl, Pastinaköl, Pimpinellöl, Pfefferöl (von *Piper nigrum*), Sellerieöl, Sandelholzöl, Wacholderbeeröl, Wacholderteeröl (*Oleum cadinum*).

Vom Jahre 1540 bis 1589:

Alantöl, Ammoniakgummiöl, Andornöl (*Marrubium vulgare*), Animeöl, Asafoetidaöl, Basilicumöl, Bdelliumöl, Bergmelissenöl (*Melissa calamintha*), Bergthymianöl (*Thymus acinos*), Bernsteinöl, Citronenöl, Corianderöl, Costiveröl, Dillöl, Dostenöl, spanisches Dostenöl, Elemiöl, Galbanumöl, Galgantöl, Guajakholzöl, Kamillenöl, römisches Kamillenöl, Krauseminzöl, Ladanumöl, Lavendelöl, Limonenöl, Löffelkrautöl, Lorbeeröl, Marumverumöl, Mairanöl, Melissenöl, Menthaöle, Möhrensamenöl, Mutterkrautöl (*Matricaria parthenium*), Mutterkümmelöl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Opopanaxöl, Petersilienöl, Pfefferöl (von *Piper longum*), Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis*), Poleiöl, Pomeranzenschalenöl, Rainfarnöl, Quendelöl, Rautenöl, Rhodiumholzöl, Safranöl, Sagapenöl, Sandaracöl, Sassafrasöl, Schwarzkümmelöl, Storaxöl, Tacamahacöl, Thymianöl, Veilchenwurzelöl, Wermutöl, Ysopöl, Zittwerwurzelöl.

Vom Jahre 1589 bis 1607:

Kerbelrübenöl (*Chaerophyllum bulbosum*), Pfefferminzöl, Sadebaumöl, weißes Senföl, Sesiliöl, Zittwerblütenöl.

Vom Jahre 1607 bis 1652:

Ingweröl, Lebensbaumöl, Marienblattöl (*Tanacetum balsamita*).

Vom Jahre 1652 bis 1672:

Bärenklauöl (*Heracleum sphondylium*), Cascarillöl, Cypressenöl, Gartenkerbelöl (*Anthriscus cerefolium*), Kunigundenkrautöl (*Eupatorium cannabinum*), schwarzes Senföl.

Vom Jahre 1672 bis 1708:

Baldrianwurzelöl, Bergamottöl, Beifußöl, Buchsbaumöl, Meisterwurzelöl, Neroliöl, Templinöl (*Pinus pumilio*).

Vom Jahre 1708 bis 1730:

Bittermandelöl, Cajeputöl.

---

sind aus den Taxen, und da sie arzneiliche Verwendung damals noch nicht fanden, auch aus den Arzneibüchern ausgeschlossen. Die beiden genannten Öle waren aber schon vor der Mitte des 16. Jahrhunderts bekannt, Bittermandelöl, wahrscheinlich nur vereinzelt, schon im Mittelalter. Öle tierischen Ursprungs sind in diesem Verzeichnis unerwähnt geblieben.

[1]) *Carpobalsamum* sind die früher arzneilich gebrauchten Früchte von *Balsamea meccanensis* Gleditsch (*Balsamodendron opobalsamum* Kunth).

Mit dem Übergange des Betriebes der Destillierkunst in die Apothekenlaboratorien oder auch infolge des von neuem überhandnehmenden Strebens nach Metallveredlung und der Auffindung des seit Jahrhunderten gesuchten *lapis philosophorum*, trat zu Anfang des 17. Jahrhunderts ein Wandel in der Richtung alchemistischer Tätigkeit ein. An Stelle der Destillieröfen traten mehr und mehr die Schmelz- und Sublimieröfen, und die Forschung wandte sich wieder den mineralischen und metallischen Stoffen zu, um das edle Gold und die in den organischen Gebilden vergeblich gesuchte Panacee für die Erhaltung der Jugend und der Gesundheit in jenen zu suchen.

Die seit Jahrhunderten unternommenen Versuche, gewöhnliche Metalle in Gold umzuwandeln, und das Suchen nach einer *Quinta essentia* durch die Trennung des „Subtilen und Geistigen" vom „Groben und Irdischen" durch Destillation und Sublimation, führte die chemische Forschung unausgesetzt zu falschen Schlußfolgerungen. Der Plan und die Ausführung der alchemistischen Arbeiten, ihr Endzweck und die Erklärung der dabei stattfindenden Vorgänge waren vielfach von irrigen Doktrinen geleitet. Die Ergebnisse waren dementsprechend unsicher und oftmals Sache des Zufalls, und das chemische Wissen war ein Truggebäude ohne inneren Zusammenhang. So erheblich auch die Summe der Fortschritte während des 16. und 17. Jahrhunderts erscheinen mag, so waren sie nur in empirischer Weise gewonnene unfertige Glieder für eine spätere Gestaltung der Chemie. Zu diesen gehörten auch manche in der Folge sehr nützlich gewordene chemische Präparate und destillierte Öle. Wie man in jenen als höchste und letzte Potenz in den Gebilden der Natur die Herstellung des *lapis philosophorum* suchte, so hoffte man auch in diesen die *quinta essentia* als wahre Panacee für Wiederherstellung der Gesundheit und Lebensverlängerung zu finden. Jede klare Vorstellung über die Natur der destillierten Öle fehlte. Glaubten doch Philipp Ulstad nnd andere aufgeklärte Forscher und Laboranten des 16. Jahrhunderts, in dem Weingeist diese *quinta essentia* gefunden zu haben. Jeder wirkliche oder scheinbare Erfolg spornte nicht nur die Spagyriker und Alchemisten, zu denen damals auch die Mehrzahl der ärztlichen und pharmazeutischen Laboranten gehörte, zu rastlosem Nachjagen nach dem vermeintlich nahezu erreichten Phantome an,

sondern festigte auch den traditionellen Glauben an die Existenz jener imaginären Potenzen.

Bei dem eifrigen Betriebe und den mancherlei Fortschritten der Destillierkunst während des 16. Jahrhunderts verblieb indessen das Verständnis für die Natur der erhaltenen Produkte im Banne überkommener doktrinärer und theosophischer Ansichten. In diese Zeit fielen dann die tiefen Schatten hinein, welche die Schrecken des dreißigjährigen Krieges auf das kulturelle und geistige Leben Deutschlands warfen. Diese Deutschland vor allen Ländern schwer heimsuchenden Religionskämpfe zerstörten Wohlstand und Gedeihen und lähmten für nahezu ein Jahrhundert das wissenschaftliche und gewerbliche Leben der Nation. Überkommenes Wissen und Können in Künsten und Gewerben ging vielfach verloren, Aberglaube und die spagyrische Kunst erstarkten von neuem, und die abstrakte Alchemie erlebte, gleich ihrer ersten Blütezeit in der arabischen Welt, ihre letzte Fruchtreife im christlichen Zeitalter.

Während in jenen Zeiten in Europa und besonders in Deutschland die destillierten Wässer hauptsächlich als Arzneimittel angewandt wurden, war in Asien der Gebrauch wohlriechender Drogen tierischen und pflanzlichen Ursprungs und daraus hergestellter Wässer oder damit imprägnierter fetter und vereinzelter ätherischer Öle bei religiösen Zeremonien und zu Parfümeriezwecken ziemlich verbreitet. Interessante Angaben hierüber finden sich in den „Ain-i-Akbari", den Annalen des Kaisers Akbar (1542—1605), die gegen Ende des 16. Jahrhunderts von seinem Historiographen Abul Fazl in persischer Sprache geschrieben sind[1]).

Aloeholz, das früher eine große Rolle spielte, wurde zerkleinert in die Erde gegraben, wobei das minderwertige verfaulte, während der harzreichere Anteil, das reine Aloeholz, übrig blieb. Es diente mehrfachen Zwecken: als Arznei, zum Parfümieren und Räuchern, als insektenvertreibendes Mittel u. a. Das Öl des Holzes, *Chuwah* genannt, wird destilliert, indem das zerkleinerte Holz mit Wasser in eine Tonflasche gegeben wird, deren Hals mit einem zweiten, mit Wasser beschickten Gefäß verbunden

---

[1]) David Hooper, Die Wohlgerüche bei den Moguls. Calcutta Review, Oktober 1904. — Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1905, 82.

wird. Ein gelindes Feuer treibt das Öl in die Vorlage über, das zur Entfernung des rauchigen Geruchs mehrere Male (je öfter, desto besser) mit Wasser gewaschen wird. Über die Geschichte des Rosenöles, das seinen Weg über Persien nach Indien fand, wird berichtet, das die Gemahlin des Kaisers Jehanger in den mit Rosenwasser gespeisten Kanälen der kaiserlichen Gärten auf der Oberfläche eine dünne Haut wahrnahm, die sie sammeln ließ. Dem abgeschöpften wohlriechenden Öl gab sie den Namen ihres Gemahls *Atr-i-Jehángiri.* Andere Wässer, so aus Orangen- und Jasminblüten dargestellte, werden unter dem Sammelnamen *Araq* zusammengefaßt. Den Riechgräsern *Andropogon schoenanthus, A. muricatus* und *A. laniger* begegnen wir unter den Namen *Rus* und *Abir Izkhir.* Von Harzen werden als bekannt erwähnt Storax, Benzoe, Weihrauch und Ladanum. Dieses wird richtig als ein aus „cyprischen und chiotischen Bäumen" *(Cistus)* gewonnener Körper beschrieben. Außerdem wird es aus den Bärten von Ziegen gewonnen, die an Cistussträuchern entlang gestrichen sind; diese Qualität gilt als die beste.

Der Campher soll zuerst in einem nicht weit von Ceylon gelegenen Lande gefunden worden sein. Auch ein mit Campher parfümiertes Surrogat war bekannt, durch das „gewissenlose Leute sich auf Kosten anderer bereicherten". Auch der Borneocampher war hochgeschätzt.

Von untergeordneter Bedeutung erscheinen die außerhalb Indiens gewonnenen Riechstoffe Veilchenwurzel, Wurmsamen und Patchouliblätter.

Von tierischen Wohlgerüchen werden erwähnt Ambra, Zibet und Moschus.

Damals war in Deutschland alles Sinnen und Trachten auf die künstliche Herstellung des Goldes gerichtet, und das 17. Jahrhundert war dort reicher an Goldmachern als die beiden vorhergegangenen. Manche Fürstenhöfe, an denen Geldnot herrschte, waren die fruchtbaren Böden, auf welchem Adepten und Spagyriker die geheime Kunst betrieben. Von diesen aber erzielten nur sehr wenige praktische Erfolge, wie das dem vermeintlichen Goldmacher Böttger (geb. 1685, gest. 1719) gelang, der anstatt Gold die Kunst des Porzellanmachens erfand. Auf chemischem Gebiete vollbrachte das 17. Jahrhundert mit seiner allgemeinen

Verarmung und Zerfahrenheit im wissenschaftlichen und praktischen Verkehr nur wenig. Fürsten, Gelehrte und Ärzte und alle Klassen der damaligen gebildeten Welt waren offene oder geheime Anhänger und Gläubige des Phantoms der Transmutation der Metalle.

Dieses, alles andere chemische Forschen überwuchernde und zurückdrängende Streben scheint in Deutschland auch für die Destillierkunst eine längere Stagnation herbeigeführt zu haben. Sie wurde im Laufe des 17. Jahrhunderts nur von wenigen fern von dem Kriegsgetümmel auf deutschem Boden wirkenden Forschern und Laboranten gepflegt. Diese waren besonders Joh. Baptista van Helmont in Brüssel (geb. 1577, gest. 1644), Johann Rudolf Glauber in Amsterdam (geb. 1604, gest. 1668), Nicolas Lemery in Paris (geb. 1645, gest. 1715) und Wilhelm Homberg in Paris (geb. 1652, gest. 1715).

In dieser Zeit wurden auch dem Wasser in der Destillierblase Salze zugesetzt, z. B. Kochsalz, Pottasche, Alaun, Weinstein. Das Wasser sollte dadurch schwerer werden, so daß die Pflanzenteile sich nicht so leicht auf den Boden festsetzen und festbrennen könnten. Jedenfalls fand man auch, daß dadurch in manchen Fällen eine Erhöhung der Ausbeute eintrat. Der von Glauber empfohlene Salzsäurezusatz muß dagegen als eine Verirrung bezeichnet werden.

Auch mit diesen vermeintlichen Verbesserungen verblieb die Destillierkunst am Schlusse des für sie im allgemeinen sterilen 17. Jahrhunderts auf dem Boden empirischen Experimentierens. Ebensowenig wurde sie gefördert durch die zu Ende des Jahrhunderts von J. J. Becher (geb. 1635, gest. 1681) begründete und von G. E. Stahl (geb. 1660, gest. 1734) vervollständigte, das gesamte chemische Wissen für mehr als ein Jahrhundert beherrschende Phlogistontheorie. War diese letzte große Übergangsperiode der theoretischen Chemie auch eine geistvolle und fruchtbare, ihre zu Ende des 18. Jahrhunderts eintretende Reformation wohl anbahnende, so fehlte ihr für die Aufklärung der Zusammensetzung der ätherischen Öle jede Grundlage. Waren doch selbst die elementaren Bestandteile der Luft und des Wassers, ja die Natur der Elemente der Erd- und Mineralgebilde bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts erst teilweise ermittelt.

Mit der Vervollkommnung und der allgemeinen Benutzung der Destillationsgeräte in den Apothekenlaboratorien nahm die Technik der Destillation aromatischer Pflanzenstoffe und die Herstellung der Destillationsprodukte im Laufe des 18. Jahrhunderts wieder neuen Aufschwung. Die destillierten Öle wurden in größeren Mengen und wohl auch in besserer Qualität dargestellt, und ihre Verwendung nahm nicht nur im Arzneiwesen, sondern auch im Haushalt und in den Gewerben zu. So waren beispielsweise nach Auskunft der vorhandenen Literatur und später der Spezerei- und Arzneiwaren-Taxen deutscher Städte im Jahre 1500 ungefähr 13 destillierte Öle bekannt, im Jahre 1540 34 und im Jahre 1589 schon etwa 108. Das *Dispensatorium Noricum* des Valerius Cordus führte in seiner ersten Ausgabe im Jahre 1543 3 destillierte Öle auf, in der Ausgabe vom Jahre 1552 5, vom Jahre 1563 6 und in der Ausgabe vom Jahre 1589 56 destillierte Öle. Im Jahre 1708 waren ungefähr 120 destillierte Öle in den damaligen Taxordnungen aufgeführt.

Die Reindarstellung einer Anzahl wohlriechender destillierter Öle und die Fertigkeit durch geeignete Mischung aus ihnen angenehme Wohlgerüche herzustellen, trugen nicht nur zur Verbesserung der Gewinnungs- und Destillierweisen der Öle, sondern auch zu ihrer vermehrten Benutzung bei. Die langsam erwachsende Industrie der Öldestillation, wie sie nach beiläufigen Angaben in einigen der zuvor erwähnten Destillierbücher für Lavendel- und Rosmarinöl in der Provinz von Frankreich (Provence) schon im 15. und 16. Jahrhundert bestanden zu haben scheint[1], schuf wohl auch die ebenso allmählich erstehende Industrie der Parfümerien. Wie das „Ungarische Wasser", ein weingeistiges Destillat von frischem Rosmarin[2], im 16. Jahrhundert, und der „Karmeliter Geist", ein weingeistiges Destillat von Melisse und Lavendel[3], im 17. Jahrhundert als die ersten Anfänge dieser Industrie gelten können, so gab die um das Jahr 1725 durch Johann Maria Farina in Köln eingeführte, nicht nur durch die treffliche Kombination pflanzlicher Wohlgerüche, sondern auch durch die Güte der dafür verwendeten destillierten Öle erfolgreiche *Eau de Cologne*-Fabrikation die Anregung für

[1]) Siehe S. 52.
[2]) Siehe S. 33.
[3]) Siehe Geschichte des Lavendel- und Spiköles.

die Herstellung mehrerer Öle[1]) von bester Qualität. Diese Vorläufer in der Parfümerie-Kunst schienen bald allgemeinere Wertschätzung gefunden zu haben, infolgedessen sie allmählich zu der schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts hoch entwickelten Parfümerie-Industrie emporwuchs.

Mit der zunehmenden Wichtigkeit der destillierten Öle und ihrer allgemeineren Verwendung trat man im Laufe des 18. Jahrhunderts auch der Erkenntnis ihrer Natur und Bestandteile näher. Der im Anfange des 18. Jahrhunderts an der Universität zu Leiden als Lehrer der Medizin, der Botanik und der Chemie tätige, ausgezeichnete Gelehrte Hermann Boerhave (geb. 1668, gest. 1738) stellte in seinem um das Jahr 1728 verfaßten Lehrbuche der Chemie[2]), der vollständigsten und klarsten Darstellung des gesamten chemischen Wissens seiner Zeit, den Lehrsatz auf, daß die flüchtigen Öle aus zwei Elementen beständen, einem gröberen harzartigen, in Wasser unlöslichen Teile *(mater)* und einem höchst subtilen, kaum wägbaren, ätherischen, an sich vielleicht gasförmigen Teile *(spiritus rector)*. Von dem ersteren Teile nahm man an, daß er allen destillierten Ölen gemeinsam und an sich einheitlich sei, daß die charakteristischen Geruchs- und Geschmacksunterschiede der verschiedenen Öle aber durch den zweiten Bestandteil, den jedem Öle eigenartigen *„spiritus rector“* bedingt und daß dieser wasserlöslich und das wesentliche und charakteristische Prinzip der Öle sei, welches ihnen und den destillierten Wässern Geruch, Geschmack und Wirksamkeit erteile. Die durch Luft- und Lichtzutritt erfolgende Veränderung resp. Verharzung der flüchtigen Öle schrieb man, in Übereinstimmung mit dieser Theorie, dem Entweichen des *„spiritus rector“* zu[3]).

---

[1]) Siehe Geschichte des Melissenöles.

[2]) *Elementa chemiae, quae anniversario labore docuit in publicis privatisque scholis,* Hermannus Boerhave. *Tomus primus, qui continet historiam et artis theoriam. Tomus secundus, qui continet operationes chemicas.* Lugduni Batavorum 1732 — Londini 1732, 1735 — Parisii 1732, 1733, 1753 — Lipsiae 1732 — Basiliae 1745 — Veneti 1746, 1759.

[3]) „In hoc autem oleo essentiali rursus subtilissimus, volatilis, paucus, acerrimus, vix ponderandus, spiritus iterum complectitur illud omne, quod huic toti oleo dabat hanc vim; eoque ablato nihil in oleo . . . . Inquisivi in pondus spirituum, invenire non potui est.“ (Boerhaves *Elementa chemiae*) Tom. 2, p. 124—131.

Diese Anschauungsweise steht wohl in ursächlicher Beziehung zu dem durch das ganze Mittelalter und bis zum 17. Jahrhundert waltenden Glauben an die subtilen Eigenschaften und Wirkungsweise der aromatischen Pflanzenstoffe und ihrer Wasserdestillate (gebrannte Wässer). Bei der Annahme der Wasserlöslichkeit des *„spiritus rector“* mußten diese Destillate die wirksamen und heilkräftigen Prinzipien der flüchtigen Pflanzenaromata in höchster Potenz enthalten. Boerhaves Lehrsatz über die dualistische Konstitution der flüchtigen Öle fand daher als der schließlich rationellste Aufschluß für den Jahrhunderte langen Glauben an die wunderbare Heilkraft der „gebrannten Wässer“, und als ein vollgültiger Beleg für ihre Beibehaltung in der Heilkunst allgemeine Annahme. Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenklatur im Jahre 1787 wurde daher der *spiritus rector* noch als zutreffend anerkannt und unbeanstandet als *arome* bezeichnet.

Die ersten Chemiker, die in ihren Schriften die Ansicht über die dualistische Natur der flüchtigen Öle verließen und zu der Annahme zurückkamen, daß Geruch und Geschmack ihnen im Ganzen zukomme, waren der Professor der Medizin in Halle F. A. C. Gren[1]) und der ausgezeichnete Chemiker Ant. François de Fourcroy[2]) in Paris, von denen der erstere im Jahre 1796, der letztere im Jahre 1798 die Unhaltbarkeit der Ansicht Boerhaves dartaten. Auch einer der bedeutendsten medizinischen und chemischen Forscher seiner Zeit, der Professor Friedrich Hoffmann in Halle (geb. 1660, gest. 1743), ein Zeitgenosse Boerhaves, der die flüchtigen Öle mit großer Sorgfalt dargestellt und beobachtet hat[3]) schloß sich dessen Ansichten nicht ohne Vorbehalt an. Hoffmann, ein vielseitiger und unbefangener Forscher und Schriftsteller, war sich über die Natur und Bestandteile der Öle indessen noch ebensowenig klar wie

---

[1]) Grens Grundriß der Chemie nach den neuesten Entdeckungen entworfen und zum Gebrauch akademischer Vorlesungen eingerichtet. Halle 1796. Bd. 2, S. 217.

[2]) Annales de chimie 25 (1798), 232 und Fourcroy, *Système des connaissances chimiques.* Paris 1801.

[3]) Frederici Hoffmannii *Opera omnia physico-medica. Denuo revisa correcta et aucta. In sex tomos distributa.* Genevae 1740—1761 — Veneti 1745, 17 Volumina — Neapel 1753, 25 Volumina.

seine Zeitgenossen. Er unterschied durch Auspressung, durch *„destillatio per ascensum"* und *„per descensum"*[1]) erhaltene Öle und hielt den „Schwefel" für ein Grundprinzip der Öle, von denen die bituminösen und empyreumatischen am reichsten an Schwefel wären[2]). Auch glaubte er die Farbe und den Geruch der Öle durch den größeren oder geringeren Schwefelgehalt bedingt.

Von Interesse dürfte aus der eingehenden Behandlung der flüchtigen Öle in Hoffmanns Laboratorium und in seinen Werken unter anderem die von ihm zuerst gewonnene Ansicht sein, daß der bis dahin für ein flüchtiges organisches Salz gehaltene Campher ein geronnenes ätherisches Öl sei[3]), sowie die von ihm gemachte Wahrnehmung, daß die meisten im damaligen Handel befindlichen destillierten Öle mit Terpentinöl, *Oleum vini,* Alkohol und fetten Ölen verfälscht seien[4]). Auch ermittelte Hoffmann die Ausbeute vieler Vegetabilien an ätherischen Ölen[5]) und das spezifische Gewicht der meisten damals gebräuchlichen Öle[6]).

Zu Anfang des 18. Jahrhunderts galt die Destillation als eine bekannte und allgemein geübte Laboratoriumarbeit. Das damalige Interesse wandte sich besonders der Ermittlung der Ausbeute an ätherischem Öle aus den Vegetabilien und den Eigenschaften der Öle zu. Dazu hatte wohl die von Glauber befürwortete Destillation und die Rektifikation zur Entfärbung und Auffrischung durch Alter dunkel gewordener Öle mittels verdünnter Salzsäure Anregung gegeben.

---

[1]) *„Destillatio per ascensum"* entspricht der jetzt allgemein gebräuchlichen Destillationsweise, bei der die Dämpfe im Destillationsgefäß aufwärts steigen und oberhalb abgeleitet werden. Bei der *„destillatio per descensum"* werden die Dämpfe gezwungen, abwärts durch das Destillationsmaterial zu gehen, um in das unter dem Destilliergefäß stehende Auffangegefäß zu gelangen. (Siehe Geschichte der Destillierweisen und der Destilliergeräte.)

[2]) Ebenda Tom 4. Liber 1, p. 449—451.

[3]) Ebenda Liber 72. *Observatio* 13, p. 44—50.

[4]) Frederici Hoffmannii *Opera omnia physico-medica. Denuo revisa correcta et aucta. In sex tomos distributa.* Genevae 1740-1761 — Veneti 1745, 17 Volumina — Neapel 1753, 25 Volumina. Liber 67. *Observatio* 2, p. 9—11.

[5]) Ebenda Liber 65. *Observatio* 1, p. 1—9. *„De oleis destillatis inque eorum destillatione observanda."*

[6]) Ebenda Liber 72. *Observatio* 8, p. 27–30. *„Gravitas specifica oleorum."*

Den Ansichten Glaubers[1]) und seiner Zeitgenossen trat Friedr. Hoffmann entgegen; er erklärte die Benutzung des *spiritus salis*[2]) oder der verdünnten Schwefelsäure[3]) oder den Zusatz von Pottasche, Weingeist und Alaun[4]) für die Destillation der Öle für zwecklos, billigte aber den des Kochsalzes. Er motivierte diesen Brauch durch die Erklärung, daß es „sehr richtig sei, Salz bei der Destillation hinzuzusetzen, weil es die Trennung der Ölteilchen befördere und Fäulnis verhindere. Ferner machte es das Wasser schwerer, so daß das Pflanzenmaterial nicht zu Boden sinkt und anbrennt; endlich reinige Salz das Destillat“[5]).

Auch kehrte man bei manchen Pflanzenstoffen, z. B. bei Wacholderbeeren, Wermut, Salbei und anderen Kräutern, zu dem im 15. und 16. Jahrhundert üblichen Verfahren der zuvorigen Gärung der Vegetabilien, zuweilen unter Zusatz von Honig und Hefe[6]), oder zur zuvorigen Durchfeuchtung mit Weingeist[7]) zurück. Gewiß erreichte man damit eine größere Ausbeute an weingeisthaltigem Öle, ohne daß man diese Verdünnung des Destillates durch Alkohol zu erkennen schien.

Die „absteigende Destillation“ *(destillatio per descensum)* wurde von Hoffmann für die Bereitung einzelner spezifisch schwerer Öle, wie Zimt- und Nelkenöl, als die bessere Destillierweise wohl in dem Glauben empfohlen, daß die hierdurch dunkel-

[1]) Johanni Rudolphi Glauberii *Furni novi philosophici.* Lugduni Batavorum 1648 — Amstelodami 1648 — Prag 1700. Pars 1, p. 35, 36 et 41, et pars 3, p. 30.

[2]) Ebenda Pars 1, p. 36. Rohe, durch Destillation von Kochsalz mit Alaun oder Schwefelsäure bereitete Salzsäure.

[3]) Crells Chem. Journ. 8 (1780), 30. — Pfaffs System der Materia medica. 1815. Bd. 4, S. 50.

[4]) Glauberii *Furni novi philosophici.* Lugduni Batavorum 1648. — Prag 1700. Pars 1, p. 38 et pars 3, p. 31.

[5]) Fr. Hoffmannii *Opera omnia physico-medica. Supplementum secundum.* Genève 1760. Pars 1, p. 730.

[6]) Berlinisches Jahrbuch für Pharmacie 1804, 380.

[7]) Demachy, Laborant im Großen, oder die Kunst die chemischen Producte fabrikmäßig zu verfertigen. Aus dem Französischen übersetzt, mit Zusätzen versehen von Samuel Hahnemann, der Arzneikunde Doctor und Physikus des Amtes Gommern. Leipzig 1784, S. 238.

farbigen, vermeintlich schwefelreicheren Öle, gehaltvoller und besser seien[1]).

Mit der Zunahme des Gebrauches der destillierten Öle stellten sich von der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts an auch für diesen Zweig der Laboratoriumindustrie weitergehende Handelsinteressen ein. Es galt nicht nur gute, sondern auch gewinnbringende Produkte in besser konstruierten Destillierblasen herzustellen. Zur Anleitung dafür erschienen neuere „Destillierbücher"[2]), welche mit denen früherer Zeit wenig mehr als diesen Titel gemein hatten; und welche nicht nur der Destillation „gebrannter Wässer" allein, sondern mehr der der flüchtigen Öle und zum Teil auch des Weingeistes galten. Damit aber stellte sich auch das wissenschaftlich interessante und geschäftlich wichtige Problem der möglichst größten Ausbeute der Pflanzenstoffe an Öl ein.

Nach dem Vorgange von Johann Winther[3]), von Boerhave und Fr. Hoffmann richteten sich die Arbeiten über destillierte Öle im Laufe des 18. Jahrhunderts unter anderem auf die Ermittlung des Ergebnisses der Destillation der gangbaren aromatischen Pflanzenstoffe an Öl. In dieser Richtung waren die Arbeiten des Professors der Medizin, Botanik und Chemie an der Universität zu Frankfurt a. d. Oder, Joh. Friedr. Cartheuser (geb. 1704, gest. 1769)[4]), des Berliner Apothekers Caspar Neu-

---

[1]) Fr. Hoffmannii *Opera omnia physico-medica.* Tom. 4. *Observationum selectiorum libri.* 1717. Liber 1, p. 449—451. — *Supplementum secundum.* 1760. Pars 1, p. 730.

[2]) Von diesen waren die bedeutenderen:

Die zum allgemeinen Gebrauch wohl eingerichtete Destillirkunst. Auch die Bereitung verschiedener destillierter Wässer und Öle. Von G. H. Burghart. Breslau 1736. — Neue Auflage mit vielen Zusätzen von J. Christian Wiegleb. 1754.

Das Brennen der Wasser, Öle und Geister. Wohleingerichtete Destillierkunst und neue Zusätze. Von G. H. Burghart. Breslau 1748.

Traité raisonné de la distillation, ou la distillation réduite en principes avec un traité des odeurs. Par *Dejean.* Paris 1753. — Deutsche Ausgabe, Altenburg 1754.

Traité des odeurs, Suite du traité de la distillation. Par *Dejean.* Paris 1764.

[3]) Siehe S. 64.

[4]) Cartheusers Arbeiten über destillierte Öle sind enthalten in seinen:

Fundamenta materiae medicae. Francofurt. ad Viadr. 1738 und Pariser Ausgabe 1752.

mann (geb. 1683, gest. 1737)[1]) und der Pariser Apotheker Claude Joseph Geoffroy (geb. 1685, gest. 1752), und Guillaume François Rouelle (geb. 1703, gest. 1770)[2]), von besonderem Werte.

Diese ermittelten durch sorgfältige, allerdings nur mit einfachen Destillierapparaten und im kleinen Maßstabe angestellte Destillationen die Ausbeute der gebräuchlicheren Pflanzenstoffe an flüchtigem Öle. Die von ihnen gewonnenen und in ihren Schriften oder in Zeitschriften veröffentlichten Resultate ihrer Untersuchungen[3]) sind in die gesamte Fachliteratur ihrer und der Folgezeit übergegangen und haben bis zum Anfange des vorigen

---

Elementa Chymiae dogmatico-experimentalis, *una cum synopsi Materiae medicae selectioris.* Hallae 1736. *Editio secunda priore longe emendatior.*

Dissertatio chymico-physica *de genericis quibusdam plantarum principiis hactenus neglectis.* Francof. ad Viadr. 1754. *Editio secunda* 1764.

Dissertatio physico-chemica medica *de quibusdam Materiae medicae subjectis exarat. ac publice habet nunc iter. resus.* Francof. ad Viadr. 1774.

Dissertationes nonnullae selectiores physico-chemicae ac medicae, *varii argumenti post novam lustrationem ad prelum revocat.* Francof. ad Viadr. 1778.

Pharmacologia theoretico-practica *praelectionibus academicis accommodata.* Berolini 1745.

[1]) Caspar Neumanns Arbeiten über destillierte Öle finden sich im zweiten Bande seiner: Chymia medica dogmatico-experimentalis, oder Gründliche mit Experimenten bewiesene Medizinische Chemie. Herausgegeben von Christ. Heinr. Kessel. 4 Bände. Züllichau 1749—1755.

[2]) Geoffroys und Rouelles Arbeiten über flüchtige Öle befinden sich in den Jahrgängen 1730 bis 1760 der Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris.

[3]) Die im Laufe des 18. Jahrhunderts bis zum Jahre 1789 gemachten Beobachtungen über die Ausbeute und die Eigenschaften der destillierten Öle hat Remler in Erfurt in tabellarischer Zusammenstellung im Jahre 1789 in Erfurt herausgegeben.

Eine gleiche, auch den Ursprung der Öle in Berücksichtigung ziehende tabellarische Zusammenstellung hat Raybaud in Paris bei Gelegenheit der Pariser Industrie-Ausstellung im Jahre 1833 im Journal de Pharmacie, August 1834 (in deutscher Bearbeitung in Buchners Repert. der Pharm. 51 (1835), 54) veröffentlicht. Eine weitere zeitentsprechende Bearbeitung dieses Gegenstandes und besonders der Darstellung und Ausbeute der Öle wurde nochmals im Jahre 1850 und 1855 von G. H. Zeller im „Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer" und demnächst im Sonderabdruck („Studien über ätherische Öle", Landau 1850, und „Ausbeute und Darstellung der ätherischen Öle", Stuttgart 1855) veröffentlicht.

Jahrhunderts als maßgebend gegolten. Diese sowie andere Arbeiten über die Öle fanden durch das umfassende und für lange Zeit allgemein gültige Dispensatorium des englischen Arztes und Chemikers William Lewis[1]) Eingang in die englische Literatur.

Wie sehr zu Ende des 17. und im Laufe des 18. Jahrhunderts das Interesse für die Natur und Zusammensetzung der destillierten Öle, wesentlich wohl durch die Anregung einer Anzahl von Universitätslehrern, zunahm, und wie diese Öle mehr und mehr in Untersuchung gezogen wurden, ergibt sich, außer aus den Arbeiten der genannten Forscher, aus der beträchtlichen Anzahl von Untersuchungen, welche als Gegenstand von Dissertationsarbeiten an deutschen Universitäten ausgeführt wurden[2]).

---

[1]) The new Dispensatory: *Containing the theory and practice of pharmacy, a description of medicinal simples, according to their virtues and medicinal qualities, the description, use and dose of each article* usw. *Intended as a correction and improvement of Quincy.* London 1753.

[2]) Von diesen sind am meisten zu berücksichtigen:

1670. *De oleorum destillatorum natura et usu in genere. Dissertatio ab* David Kellner. Helmstadii.

1696. *De oleis destillatis. Dissertatio ab* Henrico Rosenberg. Jenae.

1744. *De oleis destillatis empyreumaticis. Dissertatio ab* Christian Lindner. Francofurti ab Viadrum.

1744. *De sale volatili oleoso solido in oleis aethereis nonnunquam reperto. Dissertatio ab* Fr. Günther. Francofurti ad Viadrum.

1745. *De oleis vegetabilium essentialibus. Dissertatio ab* A. Fr. Walther. Lipsiae.

1746. *De spiritu rectore in regno animali, vegetabili et fossili, atmosphaerico. Dissertatio ab* Gottfried de Xhore. Leidae.

1747. *De oleorum destillatorum usu multiplice principue in castris. Dissertatio ab* Joh. Paul Ziegler. Altorfii.

1748. *Dissertatio chemica inauguralis sistens dosimasiam concretionum in nonnullis oleis aethereis observatarum ab* F. Hagen. Regiomontanae.

1752. *De oleis essentialibus aethereis eorumque modo operandi et usu. Dissertatio ab* Johann Friedr. Vangerow. Hallae.

1759. *De oleis destillatis aethereis. Dissertatio ab* Fr. W. Eiken. Helmstadii.

1765. *De partibus oleorum aethereorum constitutivis. Dissertatio ab* Johannes Christ. Schmidtius. Jenae.

1765. *De partibus oleorum aethereorum constitutivis. Dissertatio ab* J. Fr. Faselius. Jenae.

1765. *De oleis vegetabilium essentialibus, eorumque partibus constitutivis. Dissertatio ab* W. B. Trommsdorff. Erfurti.

1778. *De adulterationibus oleorum aethereorum. Dissertatio ab* K. W. Chr. Müller. Goettingen.

Alle diese Untersuchungen wurden indessen noch auf Grundlage falscher Prämissen vollzogen und konnten zu rechten Resultaten nicht gelangen. In den Doktrinen der Chemie stand man bis nahezu zum Ende des 18. Jahrhunderts noch in dem Banne der Phlogistontheorie, und für die Konstitution der flüchtigen Öle bestanden Boerhaves und Hoffmanns Glaubenssätze nahezu ebensolange fort. Bekanntlich wurden die Elemente des Wassers erst im Jahre 1766, die der atmosphärischen Luft im Jahre 1774 entdeckt und die Phlogistontheorie erst um das Jahr 1785 endgültig abgetan.

Wie unfertig die Begriffe über die chemische Natur der ätherischen Öle selbst noch zur Zeit Scheeles waren, ergibt sich unter anderem aus einer im Jahre 1765 von der Universität Jena honorierten Dissertation[1]), welche folgende Hauptsätze aufstellte:

„Die wesentlichen Bestandteile der destillierten Öle sind zweierlei Art, feste und flüssige. Zu den ersteren gehören Schwefel oder Phlogiston, Erde und Salze, zu den letzteren Luft, Feuer und Wasser. Für das Vorhandensein der ersteren spricht die Entzündbarkeit der Öle, denn alles was mit Flamme brennt, enthält reichlich Schwefel oder Phlogiston. Sodann spricht die Farbe und die Färbung der Öle dafür. Manche sind gelb, andere grün oder blau; beim Alter verdunkeln die Farben. Jede Färbung aber rührt bekanntlich von Schwefel- oder Phlogistonanteilen her. Solche Öle haben einen durchdringenden Geruch, der nur durch den Gehalt von flüchtigen salinen Schwefelteilen verursacht wird, sie enthalten daher Schwefel oder Phlogiston in genügend großen Mengen.

Mit der Zeit verwandeln diese Öle sich in eine harzartige Masse, was ohne Phlogiston nicht denkbar ist.

Die ätherischen Öle brennen immer mit stark rußender Flamme; aller Ruß aber besteht aus Erde, Salz, Wasser und Phlogiston. Mit Salpetersäure behandelt lassen sie Erde und Kohle zurück.

Manche Öle haben ein größeres spezifisches Gewicht als Wasser; das hängt von deren größerem Gehalte an Erdbestandteilen und Salzen ab."

Bei den mit dem Anfange des 18. Jahrhunderts beginnenden Beobachtungen über die Eigenschaften der ätherischen Öle und ihr Verhalten gegen chemisch stark wirkende Substanzen ergaben sich zunächst nur oberflächliche Einblicke in ihre Natur. Viele von diesen Versuchen blieben indessen resultatlos, so unter anderem der von dem ausgezeichneten Chemiker Wilhelm Homberg (geb. 1652, gest. 1715) um das Jahr 1700 durch wieder-

---

[1]) *De partibus oleorum aethereorum constitutivis.* Dissertatio inauguralis per Johannes Christianus Schmidtius. Jenae d. 30. Maerz 1765.

holte Destillation flüchtiger Öle über Kreide und gebrannten Kalk[1]) unternommene.

Zu besserer Erkenntnis kam man auf dem Wege der Beobachtung. Man lernte die, vereinzelt schon im Mittelalter, dann aber von Valerius Cordus im Jahre 1539, von Joh. Kunkel im Jahre 1685, von J. H. Link im Jahre 1717, von Friedr. Hoffmann im Jahre 1701, von Caspar Neumann im Jahre 1719 und von anderen bemerkte kristallinische Abscheidung bei der längeren Aufbewahrung mancher destillierter, und die butterartige Erstarrung einzelner Öle bei Temperaturerniedrigung genauer kennen. Man hielt die kristallinischen festen Anteile für ein flüchtiges Salz, später für einen jedem Öle eigenartigen Campher, wohl auch zuweilen für Benzoesäure[2]). Fr. Hoffmann erklärte die Erstarrung des Rosenöls, des Anis- und Fenchelöls durch die Bildung einer geronnenen Modifikation der Öle, während Caspar Neumann im Jahre 1719 und Cl. J. Geoffroy im Jahre 1726 die aus den flüchtigen Ölen bei längerem Stehen sich ausscheidenden Kristalle für Campher ansahen[3]). Solche beobachteten Caspar Neumann im Thymian-, Cardamomen- und Majoranöl[4]), H. D. Gaubius in Leiden im Jahre 1770 im Pfefferminzöl[5]), J. C. Wiegleb im Jahre 1774 im Macisöl[6]), Arezula im Jahre 1785 im Lavendel-, Rosmarin-, Salbei- und Majoranöl[7]). Alle hielten diese kristallinischen Ausscheidungen für Campherarten, nur J. C. Wiegleb erklärte sie für „besonders geartete brennbare Salze“[8]).

---

[1]) Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris. 1700, p. 298 und 1701, p. 129, und Chem. u. botan. Abhandlungen der Acad. d. Wissensch. zu Paris. Übersetzt von Steinwehr. Bd. 3, S. 155—157.

[2]) Hagen, *Dissertatio chemica inauguralis sistens dosimasiam, concretionum in nonnullis oleis aethereis observatarum.* Regiomontanae 1748. P. J. Macquers *Dictionnaire de Chymie.* Paris 1766. Deutsche Übersetzung von J. G. Leonhardi. Leipzig 1781. Bd. 4 S. 465, Anmerk. 9.

[3]) Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris. 1726, p. 95.

[4]) *De salibus alcalino fixis et camphora.* Berolini 1727, p. 105.

[5]) *Adversariorum varii argumenti liber unus.* Leidae 1771. Sectio 7, p. 99—112.

[6]) Vogels Lehrsätze der Chemie. Mit Anmerkungen herausgegeben von J. C. Wiegleb. Weimar 1775. § 342.

[7]) *Resultato de las experiencas hachas sobre alcanfor de Murcia con licencia.* En Segovia 1789.

[8]) Siehe Anmerkung 6.

Die Einwirkung von starken Säuren auf ätherische Öle war um das Jahr 1663 schon von J. R. Glauber untersucht worden[1]. Im Laufe des 18. Jahrhunderts wurden mehrfach Beobachtungen darüber bekannt, so über die Wechselwirkung zwischen starker Salpetersäure und destillierten Ölen von Olaus Borrichius im Jahre 1671[2], von J. P. Tournefort im Jahre 1698[3], von Hasse im Jahre 1783[4]; über die Reaktion mit Schwefelsäure von Joh. Kunkel im Jahre 1700[5] und von W. Homberg im Jahre 1701[6]. Eingehendere Versuche über die Einwirkung von starken Säuren auf ätherische Öle wurden von Friedrich Hoffmann[7] und von Cl. J. Geoffroy im Jahre 1726[8] und von G. F. Rouelle im Jahre 1747[9] angestellt. Bei der Destillation der Öle mit starker Salzsäure, besonders wo sich diese möglichst wasserfrei erst entwickelt, glaubte man Verbindungen der Öle mit Salzsäure zu erhalten. Eine solche kannte schon Homberg[10] im Jahre 1709. Die Darstellung einer bestimmten derartigen Verbindung, des vermeintlich künstlichen Camphers, gelang aber erst dem Apotheker Kindt[11] in Eutin im Jahre 1803 durch Einwirkung von Salzsäuredämpfen auf Terpentinöl.

Auch wurden um die Mitte des 18. Jahrhunderts die Löslichkeitsverhältnisse und die Farbe der destillierten Öle berücksichtigt. Von diesen Untersuchungen waren die von Macquer im Jahre 1745 veröffentlichten Studien über die Löslichkeit destillierter Öle in Weingeist[12] die eingehendsten, während Wilh.

---

[1] R. Glauberii *Prosperitas Germaniae.* Amstelod. 1656.

[2] *Acta medica et philosophica Haffnienses.* 1671, p. 133.

[3] *Historia regiae scientiarum academiae.* Autore du Hamel. Parisii 1701, p. 495.

[4] Crells Neueste Entdeckungen in der Chemie **9** (1783), 38. — Crells Chem. Annalen **1** (1785), 417.

[5] *Laboratorium chimicum.* Hamburg 1716, p. 347.

[6] Chem. botan. Abhandlungen der königl. Acad. der Wissensch. in Paris. Übersetzt von Steinwehr. **1**, 720.

[7] *Observatorium physico-chimicarum selectiorum.* 1712. Liber III, p. 123.

[8] Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris. **1726**, 95.

[9] Ebenda **1747**, 45.

[10] Chem. botan. Abhandl. d. königl. Acad. d. Wissensch. in Paris. Übersetzt von Steinwehr. **3**, 155—167.

[11] Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **11** II. (1803), 132.

[12] Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris. **1745**, 4.

Homberg[1]) im Jahre 1707 und Jacob J. Bindheim[2]) in Moskau im Jahre 1788 Untersuchungen über die Ursache der verschiedenen Farben und des Farbenwechsels der Öle unternahmen. Der letztere gelangte zu dem Schlusse, daß die Farbe von dem mehr oder minder großen Gehalte an Harz herrühre, welches bei der Destillation mit übergerissen wird, weshalb auch die dunkelfarbigen Öle harzreicher zu sein pflegen. Auch wurde von Bindheim die Ausbeute an ätherischem Öl, besonders bei Kamillen und Pfefferminz, bei der Destillation größerer Mengen der Vegetabilien ermittelt.

Margueron studierte im Jahre 1793 und 1794 die Wirkung des Frostes auf ätherische Öle und beobachtete besonders das Erstarren und die Bildung von Kristallen und kristallinischen Absätzen bei einer Reihe der gangbarsten Öle[3]).

Wie schon auf S. 70 bemerkt, gewährte die Phlogistontheorie für die Erforschung der organischen Körper und so auch der ätherischen Öle in keiner Weise einen Anhaltspunkt oder eine Grundlage. Als Cavendish um das Jahr 1766 die Elemente des Wassers ermittelt und Scheele und Priestley während der Jahre 1771[4]) bis 1774 den Sauerstoff entdeckt hatten, bahnte sich durch Lavoisiers Arbeiten und geistvolle Interpretationen allmählich der Abfall von der Phlogistondoktrin und der Übergang zu der von diesem und zeitgenössischen Chemikern ausgehenden neuen Lehre der chemischen Zusammensetzung der irdischen Stoffe an. Die Reform der chemischen Wissenschaft eröffnete auch für die Erforschung der ätherischen Öle neue Bahnen. Diese zu den schwierigeren Gebieten der organischen Chemie gehörende Gruppe von Pflanzenprodukten fand auch hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung allmählich sachkundige Aufklärung.

---

[1]) Chem. botan. Abhandl. d. königl. Acad. d. Wissensch. in Paris. Übersetzt von Steinwehr. Bd. 3, S. 155—167.

[2]) Crells Chem. Annal. 1788 II, 219 u. 488.

[3]) Journ. de Chim. et de Phys. 2 (1794), 178. — Crells Chem. Annal. 1795 II, 195, 310 und 430.

[4]) A. E. von Nordenskiöld, Scheeles nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen. Stockholm 1892. S. XXI, 86, 408, 458 u. 466. — Pharm. Rundschau (Neuyork) 11 (1893), 28 u. 48.

Die ersten von den neuen Anschauungen beeinflußten Untersuchungen dürften die der holländischen Chemiker Deimann, Troostwyck, Bond und Lauwerenburg[1]) gewesen sein, welche den Dampf ätherischer Öle durch glühende Eisenrohre leiteten und die entstehenden Gase untersuchten. Gleichzeitig machten sie den kühnen Versuch einer synthetischen Darstellung der Öle durch Einwirkung von Chlor auf das sogenannte ölbildende Kohlenwasserstoffgas.

Die erste Untersuchung eines ätherischen Öles, welche auf Grund der neuen Lehre ausgeführt wurde und wissenschaftlichen Wert hat, ist die von Houton-Labillardière[2]) ausgeführte Elementaranalyse des Terpentinöls, durch welche das bei allen Terpenkohlenwasserstoffen (Hemiterpenen, Terpenen, Sesqui- und Polyterpenen) bestehende Verhältnis von fünf Kohlenstoff- zu acht Wasserstoffatomen erkannt wurde.

Wie schon auf Seite 80 erwähnt, wurden die im Laufe der Zeit oft beobachteten kristallinischen Ausscheidungen aus ätherischen Ölen als Campher bezeichnet und auch meist als identisch mit Laurineencampher angesehen (was in einzelnen Fällen wirklich zutraf), weil sie mit diesem manche Eigenschaften, wie die Flüchtigkeit, die Löslichkeit in Alkohol und fetten Ölen, die Brennbarkeit mit rußender Flamme, gemeinsam hatten. Gegen die summarische Bezeichnung Campher für die festen Abscheidungen wandte sich Berzelius mit folgenden Worten:

„Einige Schriftsteller haben alle festen flüchtigen Öle Campher genannt. Dies hat indessen den großen Übelstand, daß man dadurch der wohlbekannten Benennung einer allgemein angewendeten Substanz eine andere Bedeutung, als sie von alters her hatte, beilegt, und deshalb glaubte ich den Gebrauch des Wortes Campher in dieser Beziehung gänzlich verwerfen zu müssen."

Berzelius führte dann weiter aus, daß die flüchtigen Öle ein ähnliches Verhalten wie die fetten zeigen, daß sie wie diese ein Gemenge mehrerer Öle von ungleichem Erstarrungspunkt sein können, und daß es unter Umständen glücke, einige in ein erstarrendes, bei gewöhnlicher Temperatur festes Öl und in ein bei niedrigerer Temperatur flüssiges zu trennen. Man könne

---

[1]) Journ. de Chim et de Phys. 1794 II, 178. — Crells Chem. Annal. 1795 II, 195, 310 u. 430.

[2]) Journ. de Pharmacie 4 (1818), 5.

daher diese Bestandteile durch analoge Namen wie bei den fetten Ölen von einander unterscheiden, indem man das feste „Stearopten“ und das flüssige „Elaeopten“ (von πτηνόν flüchtig, στέαρ Talg und ἔλαιον Öl) nenne[1]).

Dieser beachtenswerte Vorschlag hatte nur den Erfolg, daß man fortan die festen Abscheidungen ätherischer Öle abwechselnd Stearopten und Campher nannte. Selbst heutigen Tages sind noch Bezeichnungen wie Cederncampher, Cubebencampher und Wacholdercampher in Gebrauch.

In der mißbräuchlichen Anwendung des Wortes Campher gingen Soubeiran und Capitaine[2]) später sogar noch weiter und nannten die flüssigen Chlorwasserstoffadditionsprodukte von Terpenen „flüssige Campher“. Da man gefunden hatte, daß der Campher Sauerstoff enthielt, wurde die Bezeichnung Campher auch noch auf die sauerstoffhaltigen, nicht festen Anteile flüchtiger Öle ausgedehnt.

Mit der Analyse einiger Stearoptene begann Dumas anfangs der dreißiger Jahre seine Untersuchungen über die ätherischen Öle. Wenn auch bis dahin schon eine ganze Reihe besonders auffälliger Erscheinungen an einzelnen Ölen beobachtet und beschrieben worden war, so fängt eine planmäßige Untersuchung der Bestandteile erst mit Dumas an.

In seiner im Jahre 1833 erschienenen Abhandlung: „Über die vegetabilischen Substanzen, welche sich dem Campher nähern und über einige ätherische Öle“[3]) teilt Dumas letztere in verschiedene Gruppen ein und unterscheidet:

1) solche, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, wie das Terpentin- und Citronenöl;
2) sauerstoffhaltige, wie Campher und Anisöl;
3) solche, welche wie das Senföl Schwefel[4]) und wie das Bittermandelöl Stickstoff enthalten.

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. 1837. Bd. 6, S. 580.

[2]) Liebigs Annalen 34 (1840), 311.

[3]) Ebenda 6 (1833), 245.

[4]) Der Schwefelgehalt des Senföls war 1819 von Thibierge (Journ. de Pharm. 5 [1829], 20, 439 u. 446. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 4 II. [1820], 250) erkannt worden. Auf die eigentümliche Erscheinung der Schwefelwasserstoffentwicklung bei der Destillation mancher Umbelliferenfrüchte wie Kümmel, Dill, Fenchel usw. hatte L. A. Planche in Paris im Jahre 1820 aufmerksam gemacht. (Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 7 I [1823], 356.)

Bei der Elementaranalyse des festen Pfefferminzöls, des Camphers und des festen Anisöls fand er für diese die Zusammensetzung $C_5H_{10}{}^1/_2O$, $C_5H_8{}^1/_2O$ und $C_5H_6{}^1/_2O$. Man braucht nur zu verdoppeln, um die unseren heutigen Anschauungen entsprechenden Formeln zu erhalten.

Von sauerstofffreien Ölen analysierte Dumas Terpentinöl und die Kohlenwasserstoffe des Citronenöls und bestätigte die von Houton-Labillardière erhaltenen Resultate. In den Jahren 1833—1835 veröffentlichte Dumas weitere Abhandlungen, teilweise in Gemeinschaft mit Pelouze und Peligot. Sie beziehen sich auf den künstlichen Campher (Pinenchlorhydrat), auf Senföl, Zimtöl, Terpentinhydrat, Irisöl, Pfefferöl, Wacholderbeeröl und andere Öle.

Fast gleichzeitig mit der ersten Publikation von Dumas gaben Blanchet und Sell[1]) die Resultate ihrer im Liebigschen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen bekannt, die sich zum großen Teil auf dieselben Substanzen erstreckten, über die Dumas gearbeitet hatte.

Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Forschungen ist wohl die Erkenntnis der Identität der Fenchelöl- und Anisöl-Stearoptene.

Einige Jahre später (1837) erschien die im hohen Grade wichtige und interessante Arbeit von Liebig und Wöhler über das Bittermandelöl[2]). Schon im Jahre 1802 hatten Schrader und Vauquelin im Destillat der bitteren Mandeln Blausäure entdeckt. Im Jahre 1822 hatte Robiquet gezeigt, daß das ätherische Öl in den Mandeln nicht präexistiere, und hatte zusammen mit Boutron-Charlard 1830 das Amygdalin dargestellt. Es war ihnen aber nicht gelungen, aus diesem Körper Bittermandelöl zu gewinnen. Hier setzte die Untersuchung von Liebig und Wöhler ein, durch die bewiesen wurde, daß durch Einwirkung des Emulsins Amygdalin in Benzaldehyd, Blausäure und Zucker gespalten wird. Am Schlusse ihrer Abhandlung wiesen sie darauf hin, daß die Bildung des ätherischen Senföls zu der des Bittermandelöls in naher Beziehung stehe, da der vom fetten Öl befreite Senfsamen keinen

---

[1]) Liebigs Annalen 7 (1833), 154.

[2]) Ebenda 22 (1837), 1.

Geruch besitze, und erst die Gegenwart von Wasser diesen hervorrufe.

Die Untersuchung des Senföls durch Will[1]) im Jahre 1844 bestätigte diese Annahme durchaus.

Das Interesse der Chemiker wandte sich jetzt der Untersuchung der durch Einwirkung von Salzsäure auf verschiedene Terpene entstehenden teils flüssigen, teils festen Chlorhydrate, der Erforschung des Terpinhydrats und dessen Spaltungsprodukten zu.

Das Studium der hierher gehörigen Arbeiten wird dadurch erschwert, daß Gemische von oft drei bis vier Substanzen für einheitliche Körper angesehen und als solche beschrieben wurden[2]), und daß fast jeder Autor, unbekümmert um andere Arbeiten, eine eigene Nomenklatur anwandte[3]).

Im Jahre 1803 hatte der Apotheker Kindt[4]) das feste Pinenmonochlorhydrat entdeckt und es für „künstlichen Campher" erklärt, eine Ansicht, die auch von Trommsdorff[5]) geteilt wurde. Die wirkliche Zusammensetzung dieser Verbindung ermittelte Dumas im Jahre 1833. Bei dem Studium desselben Körpers hatten nun Blanchet und Sell gefunden, daß beim Einleiten von Salzsäuregas in Terpentinöl sich neben dem festen auch ein flüssiges Chlorhydrat bilde.

Das feste Dipentendichlorhydrat (salzsaures Citronenöl von Blanchet und Sell, oder künstlicher Citronencampher von Dumas) war im Jahre 1807 von Thénard entdeckt worden.

Mit der Untersuchung dieser und ähnlicher Verbindungen beschäftigten sich Soubeiran und Capitaine (Terpentinöl), Deville (Terpentinöl, Elemiöl), Schweizer (Carven) und Ber-

---

[1]) Liebigs Annalen 52 (1844), 1. Vollständige Aufklärung der sich bei der Senfölbildung abspielenden Vorgänge brachten erst die erneuten Untersuchungen von Will und Körner im Jahre 1863. Liebigs Annalen 125 (1863), 257.

[2]) Diese Verwirrung hat bis in die neueste Zeit gedauert, bis Wallach Klarheit in die sehr verwickelten Vorgänge brachte.

[3]) Die geschichtliche Entwicklung dieses Teils der Terpenchemie ist von E. Kremers „Terpene und Terpenderivate, ein Beitrag zur Geschichte der ätherischen Öle" (Pharm. Rundschau, [Neuyork.] 9 [1891], 55, 110, 159, 217, 237 und 10 [1892], 10, 31, 60) beschrieben worden.

[4]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 11 II. (1803), 132.

[5]) Ebenda 135.

thelot[1]) (Terpentinöl). Die Entstehung des Terpinhydrats und die Einwirkung von Säuren auf dieses studierten hauptsächlich Wiggers, List, Deville und Berthelot[2]).

Eine in dieselbe Periode fallende Veröffentlichung von Gerhardt und Cahours[3]) (1841) ist insofern von Interesse, als in ihr eine Definition der ätherischen Öle gegeben wird, die sich mit den noch heute gültigen Ansichten ungefähr deckt. Die Abhandlung ist auch deshalb wichtig, weil darin neue Untersuchungsweisen bekannt gegeben werden. Über die Öle im allgemeinen sagen diese Autoren:

„Es gibt in der Tat nur sehr wenige, welche sich kristallisiert erhalten lassen; die meisten sind flüssig und bestehen aus Gemengen von zwei und selbst drei eigentümlichen Stoffen, die man nur selten durch Destillation bei verschiedenen Temperaturen für sich erhält."

Die Trennung der einzelnen Körper wird von ihnen durch Auskristallisieren des festen Bestandteils bewirkt, ferner dadurch, daß man den leichter siedenden Kohlenwasserstoff durch Destillation des rohen Öles bis 20—30° unter seinem Siedepunkte isoliert[4]). Allein auf diese Weise kann der Kohlenwasserstoff nicht ganz von sauerstoffhaltigen Beimengungen befreit werden, weshalb man ihn mit schmelzendem Ätzkali behandelt. Aber auch die Sauerstoff enthaltenden Anteile werden der Behandlung mit schmelzendem Kali unterzogen und so aus Cuminöl (Römisch Kümmelöl) Cuminsäure, aus Baldrianöl Baldriansäure erhalten.

---

[1]) Für die spätere Zeit sind zu nennen: Oppenheim (1864), Hell und Ritter (1884), Bouchardat und Lafont (1886) und schließlich Wallach (1884—1887).

[2]) Denselben Gegenstand verfolgten weiter Oppenheim (1864), Flawitzky (1879), Tilden (1878/79), Bouchardat und Voiry (1887). Auch hier war es wiederum Wallach, der durch exakt ausgeführte Versuche die Einwirkung einzelner Säuren in verschiedenen Konzentrationen auf Terpinhydrat studierte und die hierbei entstehenden Körper identifizierte.

[3]) Liebigs Annalen 38 (1841), 67.

[4]) Die fraktionierte Destillation war bei der Untersuchung der ätherischen Öle schon etwas früher gebräuchlich. Schon im Jahre 1838 hat Walter Pfefferminzöl der „gebrochenen Destillation" unterworfen (Gmelin, Handbuch der Chemie, IV. Aufl. Bd. 7a, S. 404). Im Jahre 1840 spricht Völckel (Liebigs Annalen 35 [1840], 306) von „fraktionierter Destillation". Selbst Blanchet und Sell benutzten schon im Jahre 1833 die Fraktionierung mit Wasserdampf zur Trennung und fanden, daß bei so destilliertem Citronenöl das zuerst Übergehende bei 167° C., das Letzte bei 173° siedet.

Eines nicht weniger kräftigen Mittels bedienten sich Rochleder, Persoz, Laurent und Gerhardt, um einen Einblick in die Natur der ätherischen Öle zu gewinnen. Sie oxydierten entweder das Öl selbst oder einzelne Fraktionen mit Chromsäure oder Salpetersäure. Ihre Versuche erstreckten sich auf Baldrianöl, Salbeiöl, Anisöl, Sternanis- und Fenchelöl, Römisch Kümmelöl, Zimtöl, Rainfarnöl und Estragonöl. Die aus den Oxydationsprodukten gezogenen Schlüsse waren teils richtig, teils falsch. So hatte zum Beispiel Gerhardt auf die Identität der von Laurent durch Oxydation des Estragonöls erhaltenen Dragonsäure mit Anissäure hingewiesen und behauptet, Estragonöl und Anisöl seien „absolut identisch". Die Schlußfolgerung war falsch, denn das Anethol des Anisöls ist Paramethoxypropenylbenzol, während im Estragonöl Paramethoxyallylbenzol[1]) die Entstehung von Anissäure bei der Oxydation veranlaßt.

Bei diesem Oxydationsverfahren war es aber unmöglich zu entscheiden, ob ein nach der Oxydation erhaltener Körper schon vorher in dem Öle war oder nicht. So wurde mehrfach Campher in oxydierten Ölen gefunden, der, obwohl er, wie z. B. beim Baldrian- und Salbeiöl, von Borneol herrührte, als ursprünglicher Bestandteil angesehen wurde. Es müssen schon Persoz Zweifel über die Zulänglichkeit der auf den Oxydationsresultaten aufgebauten Schlüsse erstanden sein, denn er ließ es unentschieden, ob im Rainfarnöl der Campher im Öle selbst vorhanden gewesen sei oder nicht. Tatsächlich enthält Rainfarnöl schon von Anfang an Campher[2]), der widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel ist als die übrigen Bestandteile des Öles.

Von großer Bedeutung für die weitere Entwicklung der Chemie der ätherischen Öle sind die in die Zeit vom Jahre 1852 bis 1863 fallenden Arbeiten Berthelots gewesen, die hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe der ätherischen Öle zum Gegenstand der Untersuchung hatten.

---

[1]) Es wurde dies zuerst im Laboratorium von Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 17) gefunden und später von Grimaux (Compt. rend. 117 [1893], 1089) bestätigt.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 34.

Berthelot[1]) studierte in erster Linie den Kohlenwasserstoff des Terpentinöls und die aus dem Chlorhydrat entstehenden Isomeren und Polymeren. Aus dem Pinenchlorhydrat erhielt er durch Erhitzen mit stearinsaurem Baryt oder benzoesaurem Natron einen neuen Kohlenwasserstoff, den er das „eigentliche Camphen"[2]) nannte (unser heutiges Camphen) und das je nach dem angewandten Terpentinöl oder dem salzsäureentziehenden Mittel entweder inaktiv oder rechts- oder linksdrehend erhalten wurde.

Berthelot unterscheidet folgende Kohlenwasserstoffe:

1. Terebenten (l-Pinen) aus französischem Terpentinöl, linksdrehend[3]), Siedepunkt 161°. Gibt ein linksdrehendes Monochlorhydrat sowie unter geeigneten Bedingungen ein inaktives Dihydrochlorid (Dipentendichlorhydrat).
2. Terecamphen (l-Camphen) aus dem Terebentenchlorhydrat, optisch aktiv, linksdrehend, bei 45° schmelzend und bei 160° siedend. Bildet mit Salzsäure ein rechtsdrehendes Chlorhydrat.
3. Australen (d-Pinen) aus amerikanischem Terpentinöl, Siedepunkt 161°, rechtsdrehend wie sein Chlorhydrat. Sein Verhalten gegen Salzsäure ist dem des Terebentens analog.
4. Austracamphen (d-Camphen) aus Australenchlorhydrat, entspricht dem Terecamphen.
5. Inaktives Camphen (i-Camphen) kann durch entsprechende Behandlung aus den Chlorwasserstoffverbindungen sowohl des Terebentens wie des Australens erhalten werden.
6. Tereben[4]), bei 160° siedend.

---

[1]) Compt. rend. 55 (1862), 496 u. 544; auch Liebigs Annalen, Suppl. II (1862/63), 226.

[2]) Soubeiran und Capitaine hatten die Bezeichnung Camphen für alle Kohlenwasserstoffe C_5H_8 angewandt. (Liebigs Annalen 34 [1840], 311.)

[3]) Das Rotationsvermögen der ätherischen Öle wurde zuerst von B. Biot im Jahre 1817 an französischem Terpentinöl (Mémoires de l'académie des sciences 13 [1817]), später auch an Citronenöl beobachtet. Bei dem Terpentinöl wurde Linksdrehung, bei Citronenöl Rechtsdrehung festgestellt. Im Jahre 1843 fand Leeson in London, daß das amerikanische Terpentinöl, ein dem französischen entgegengesetztes Rotationsvermögen besitzt, eine Beobachtung, die bald darauf von Pereira und Guibourt bestätigt wurde. Pereira führte die Bezeichnung *laevo-gyrate* une *dextro-gyrate* für links- und rechtsdrehend ein. (Pharmaceutical Journ. I. 5 [1845], 70.)

[4]) Dieser von Berthelot für einen einheitlichen Kohlenwasserstoff gehaltene Körper besteht nach Riban aus einem Gemisch von Terpen, Cymol und Campher. Power und Kleber wiesen im Tereben Camphen, Dipenten, Terpinen und Cymol nach. (Pharm. Rundschau [Neuyork] 12 [1894], 16.)

Die genannten sechs Kohlenwasserstoffe sind isomer und haben die Formel $C_{10}H_{16}$.

Die folgenden sind mit den ersteren polymer:

1. Ein flüssiger bei 250° siedender Kohlenwasserstoff, welcher wahrscheinlich Sesquitereben $C_{15}H_{24}$ ist.
2. Das Ditereben (Devilles Colophen) $C_{20}H_{32}$, eine gegen 300° siedende inaktive Flüssigkeit.
3. Verschiedene Polyterebene $C_{10n}H_{16n}$, Flüssigkeiten von immer zunehmender Zähigkeit, ohne Rotationsvermögen, deren Siedepunkt zwischen 360° und der Dunkelrotglühhitze liegt.

Berthelot fährt dann, nachdem er die Bildungsweisen der einzelnen Kohlenwasserstoffe besprochen hat, fort:

„In der Tat ist nach den bekannten Tatsachen der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, wenn in gewissen unter seinen natürlichen Zuständen — dem als Terebenten z. B. — genommen, der Ausgangspunkt für zwei Reihen:

1. einer einatomigen, der Campholreihe[1]) (Monochlorhydrate oder Chlorwasserstoffsäure-Campholäther $C_{10}H_{17}Cl$, Camphene $C_{10}H_{16}$, Campholalkohole $C_{10}H_{18}O$);
2. einer zweiatomigen, der Terpilreihe (Dichlorhydrate $C_{10}H_{18}Cl_2$, Terpilen $C_{10}H_{16}$, Hydrate $C_{10}H_{20}O_2$).

Jede dieser beiden Reihen bildet eine größere Gruppe, welche sich wieder in sekundäre Reihen (Australen, Terebenten usw.) teilt, deren parallele und isomere Glieder sich zu zweien entsprechen; jede hat als Typus einen inaktiven Kohlenwasserstoff, nämlich in der ersten Gruppe das Camphen und in der zweiten das Terpilen."

Einen ähnlichen, aber viel weniger detaillierten Klassifikationsversuch machte kurz darauf Gladstone[2]), nachdem er bei einer großen Anzahl ätherischer Öle das spezifische Gewicht, den Brechungsindex und das Drehungsvermögen ermittelt hatte. Er isolierte aus verschiedenen Ölen die Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation, reinigte sie durch Sieden über Natrium und teilte sie in drei große Gruppen:

1. solche mit dem Siedepunkt 160—170°; sie besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$;
2. Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt zwischen 249 und 260° liegt; sie entsprechen der Formel $C_{15}H_{24}$;
3. die letzte Gruppe wird durch Colophen $C_{20}H_{32}$ vom Siedepunkt 315° repräsentiert.

---

[1]) Berthelot änderte den Namen Borneol in Camphol um. — Liebigs Annalen **110** (1859), 368. — Nach Compt. rend. 47 (1858), 266.

[2]) Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1. Als Fortsetzung erschien acht Jahre später eine zweite Arbeit. Ebenda 25 (1872), 1.

Um diese Zeit wurde auch der Name „Terpen“ in die Wissenschaft eingeführt. Er scheint von Kekulé herzurühren, in dessen Lehrbuch der organischen Chemie (1866) Bd. II 437 sich folgender Passus befindet:

„— andrerseits das Terpentinöl und die zahlreichen mit ihm isomeren Kohlenwasserstoffe, welche im allgemeinen als Terpene bezeichnet werden mögen.“

Von großer Bedeutung für die Erenntnis der molekularen Struktur der Terpene wurden die Untersuchungen von Barbier, Oppenheim und Kekulé, durch die nahe Beziehungen der Terpene zum Cymol nachgewiesen wurden.

Fast gleichzeitig erhielten Barbier[1]) und Oppenheim[2]) durch Erhitzen des aus dem Terpin gewonnenen Dibromids, für sich oder mit Anilin, Cymol. Kekulé[3]) gelangte durch Einwirkung von Jod auf Terpentinöl zu demselben Kohlenwasserstoff. Hieraus glaubte er schließen zu dürfen, daß im Terpentinöl sechs Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise gebunden seien wie im Benzol, und daß an zwei dieser ringförmig gebundenen Kohlenstoffe die Seitenketten, Methyl und Propyl, in derselben relativen Stellung wie im gewöhnlichen Cymol[4]) angelagert seien.

Diese Anschauung ist lange herrschend gewesen, und erst die Arbeiten der neueren Zeit haben Tatsachen zu Tage gefördert, die sich mit ihr nicht in Einklang bringen lassen.

Hiermit hatte die Frage nach der Konstitution der Terpene begonnen, für welche die von Bouchardat[5]) im Jahre 1875 entdeckte Synthese eines Terpens — Polymerisierung von Isopren C_5H_8 zu Dipenten $C_{10}H_{16}$ — von großer Wichtigkeit wurde.

In demselben Jahre fand Tilden[6]), daß der Kohlenwasserstoff des Terpentinöls mit Nitrosylchlorid eine schön kristallisierende Verbindung gibt.

Zusammen mit Stenhouse wandte er diese Reaktion auf die Terpene aus Salbeiöl, Pomeranzenöl, Citronenöl und Bergamottöl

[1]) Compt. rend. 74 (1872), 194.
[2]) Berl. Berichte 5 (1872), 94.
[3]) Ebenda 6 (1873), 437.
[4]) Die Kekulésche Campherformel ging aus denselben Erwägungen hervor.
[5]) Compt. rend. 80 (1875), 1446.
[6]) Journ. chem. Soc. 28 (1875), 514. — Ebenda 31 (1877), 554. — Pharmaceutical Journ. III. 8 (1877), 191.

an und machte deren Verhalten gegen Nitrosylchlorid zur Grundlage einer neuen Einteilung, worüber er sich folgendermaßen äußerte:

„Die natürlichen Terpene sind farblose Flüssigkeiten, deren spezifisches Gewicht von ungefähr 0,84 bis ungefähr 0,86 schwankt. Man kann sie in folgende zwei Gruppen einteilen:

1. Terpentingruppe. Siedepunkt 156—160°. Schmelzpunkt der Nitrosoderivate 129°. Die Terpene dieser Gruppe geben kristallinisches Terpinhydrat.
2. Orangengruppe. Siedepunkt 174—176°. Schmelzpunkt der Nitrosoderivate 71°. Diese Kohlenwasserstoffe geben (nach Wiggers Verfahren) kein festes Terpinhydrat[1]).

Die zu jeder Gruppe gehörenden Flüssigkeiten sind allotrope Modifikationen von demselben Kohlenwasserstoff, die sich voneinander durch ihr verschiedenes Verhalten gegen polarisiertes Licht unterscheiden. Es wird sich jedoch bei weiterer Untersuchung wohl herausstellen, daß die Terpene von mehreren verschiedenen Pflanzen wirklich identisch und nicht isomer sind. Dies ist wahrscheinlich bei den Terpenen des französischen Terpentins und dem des Salbeiöls der Fall und ebenso bei den Terpenen des Orangen-, Bergamott- und Citronenöls."

Die Voraussage Tildens, daß sich die Zahl der Terpene als weit geringer herausstellen würde, als man nach den damals vorliegenden Literaturangaben hätte annehmen müssen, hat sich in vollem Umfange bestätigt. Seine Klassifizierung war jedoch unzureichend, da durch sie nur der kleinere Teil der Terpene eingruppiert werden konnte; auch war das Material zu einem solchen Versuch noch viel zu wenig gesichtet, da die Chemie der ätherischen Öle zur damaligen Zeit noch eine fast zusammenhanglose Reihe von Einzelbeobachtungen darstellt, deren Studium durch die willkürliche Nomenklatur bedeutend erschwert wurde. Nur durch eine planmäßige Durchforschung des ziemlich ungeordneten, wüsten Gebiets konnte man zu einem klaren Überblick gelangen.

Daß man heute imstande ist, die große Anzahl von Terpenen und ihren Abkömmlingen scharf zu unterscheiden, ist in erster Linie den auf ausgezeichneten Experimentaluntersuchungen basierten Forschungen O. Wallachs, des Schöpfers der modernen Terpenchemie, zu verdanken.

Wegen der Unmöglichkeit, die innerhalb eines geringen Temperaturintervalls siedenden Terpene durch fraktionierte Destillation

---

[1]) Diese Angabe ist irrtümlich; Dipenten und Limonen geben ebenfalls Terpinhydrat. Vergl. Flückiger, Arch. der Pharm. 222 (1884), 362.

zu trennen und in reinem Zustande zu isolieren, arbeitete Wallach Methoden aus, die mit Hilfe kristallisierter Derivate den sicheren Nachweis der einzelnen Terpene auch in Gemischen mit anderen ermöglichten. Als erst die Anzahl der einzelnen Individuen zu übersehen war, konnte mit Erfolg an das Studium der Beziehungen der Terpene zueinander, der stattfindenden Übergänge, der Erforschung des Zusammenhangs mit den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, sowie an die Konstitutionsfragen herangetreten werden.

Diese Aufgabe ist insofern als gelöst zu betrachten, als die Charakterisierung der Terpene keine besonderen Schwierigkeiten mehr bietet und die meisten Übergänge klargestellt sind. Die Konstitution ist zu einem großen Teile, wenn auch noch nicht überall, sicher ermittelt.

Wallach begann seine ausgedehnten, noch jetzt andauernden Forschungen im Jahre 1884 mit der Untersuchung des Wurmsamenöls *(Oleum cinae)*[1]) und schon im Jahre 1887 war er imstande zu zeigen, daß die Anzahl der natürlich vorkommenden Terpenverbindungen weit geringer ist, als man bis dahin annahm. Mit Hilfe gut kristallisierter Derivate, von denen die Tetrabromide, die Additionsprodukte von Halogenwasserstoff und anorganischen *Stickstoffverbindungen, wie Nitrosochloride, Nitrosate,* Nitrosite und Nitrite, sowie besonders auch die sich davon ableitenden Nitrolamine hervorzuheben sind, konnte zum Teil eine Trennung und Reindarstellung der Terpene ermöglicht werden, während durch weitere Abwandlungen aus ihnen ganz neue Körperklassen erhalten werden konnten. So ließen sich bald acht Terpene scharf voneinander unterscheiden, für die Wallach folgende Nomenklatur einführte: Pinen, Camphen, Limonen, Dipenten, Sylvestren, Terpinolen, Terpinen und Phellandren. Zu diesen kamen im Verlaufe der weiteren Untersuchungen noch

---

[1]) Die Wallachschen Abhandlungen sind in folgenden Bänden von Liebigs Annalen erschienen: 225, 227, 230, 238, 239, 241, 245, 246, 252, 253, 258, 259, 263, 264, 268, 269, 270, 271, 272, 275, 276, 277, 278, 279, 281, 284, 286, 287, 289, 291, 296, 300, 302, 305, 306, 309, 312, 313, 314, 315, 319, 323, 324, 327, 329, 331, 332, 336, 339, 340, 343, 345, 346, 347, 350, 353, 356, 357, 359, 360, 362, 363, 365, 368, 369, 374, 379, 381, 384, 388, 389, 392, 394, 395, 396, 397, 399, 403, 408, 414, 418, 437. — Einzelne finden sich auch in den Berl. Ber. **23** (1890) bis **42** (1909).

einige hinzu, z. B. Fenchen. Ebenso wurden die Sesquiterpene, wenn auch weniger ausgedehnt, in den Kreis der Betrachtungen gezogen und drei von ihnen gut charakterisiert, nämlich Cadinen, Caryophyllen und Cloven. Die zur Anwendung kommenden Reaktionen wurden meist zunächst an einfacheren Körpern studiert, wodurch eine Reihe von Abhandlungen entstand, die sich z. B. auf Amylen, Inden, Methylinden, Anethol, Isosafrol usw. erstreckten.

Mit dem Studium der Kohlenwasserstoffe ging natürlich eine systematische Untersuchung der viel reaktionsfähigeren sauerstoffhaltigen Terpenverbindungen Hand in Hand, über deren Natur fast noch weniger feststand. Auch sie wurden in ähnlicher Weise wie die Terpene durch kristallisierte Derivate scharf charakterisiert.

Die genetischen Beziehungen, die zwischen den Terpenen selbst sowie zwischen diesen und den sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen, wurden durch Ausführung einer großen Zahl von gegenseitigen Übergängen gezeigt, was für die Erkenntnis der Konstitutionsverhältnisse von größter Bedeutung war und wodurch neben zahlreichen neuen auch durch ihr Vorkommen in ätherischen Ölen interessante Körper dargestellt wurden, z. B. Methylheptenon. Hier seien nur kurz die zwischen einigen Terpenen, Terpinhydrat, den Terpineolen, den Gliedern der Carvonreihe, Cineol, sowie dem ersten synthetischen Terpenoxyd, dem Pinol und Pinolhydrat bestehenden Beziehungen hervorgehoben, ferner seien erwähnt die bis in die neueste Zeit reichenden Arbeiten über das Terpinen und dessen Derivate, die Terpinenole, Terpinenterpin und Terpinencineol, und ihre Beziehungen zu Sabinen und Thujen. Ein Kapitel für sich bilden die ausgedehnten Untersuchungen in der Campher- und Fenchonreihe, die durch Auffindung des letzteren Ketons in seinen verschiedenen optisch isomeren Formen ermöglicht wurden und zur Darstellung zahlreicher Derivate geführt haben; ebenso schlossen sich an die Entdeckung des Thujons eingehende Untersuchungen an.

Als durch die Spaltung des Pulegons das 1,3-Methylhexanon ein leicht zugänglicher Körper wurde, setzt die große Reihe von Untersuchungen auf dem Gebiete der alicyclischen Verbindungen ein, die meist in engem Zusammenhange mit denen der Terpenkörper stehen, da der Verlauf einer Reaktion öfters an diesen einfacher gebauten Körpern studiert wurde, um dann auf die komplizierter zusammengesetzten Terpenkörper übertragen zu

werden. Ferner dienten diese einfacher gebauten Körper, die auch, wie z. B. Isopropylhexenon, Nopinon, Sabinaketon, mehrfach aus anderen Terpenkörpern dargestellt waren, zur Ausführung von Synthesen von Terpenkörpern. Hierbei wurden in zahlreichen Arbeiten studierte Kondensationsmethoden, besonders die mit Bromfettsäureestern herangezogen und so z. B. die Synthese der Menthene, des Phellandrens, Terpinens, β-Pinens, Fenchens, sowie homologer Terpene und Terpenkörper ausgeführt.

Einen breiten Raum nehmen in den Wallachschen Untersuchungen auch die zur Entwirrung der gerade in der Terpengruppe herrschenden verwickelten Isomerieverhältnisse unternommenen speziellen Arbeiten in Anspruch, die sich auf Studien über Razemie, optisches Drehungsvermögen, Molekularrefraktion, Ringsprengung, Ringschließung, Ringerweiterung, Hydratation u. a. teils physikalischer, teils chemischer Natur erstrecken.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse seiner eigenen Untersuchungen auf dem Gebiet der alicyclischen Kohlenwasserstoffe gibt Wallach in seinem Buche „Terpene und Campher"[1], das 1909 in erster, und 1914 in zweiter Auflage erschienen ist.

Nachdem bereits durch die ersten Wallachschen Arbeiten die Hauptschwierigkeiten bei der Untersuchung ätherischer Öle hinweggeräumt waren, entwickelten auch andere Chemiker auf diesem Felde ihre erfolgreiche Tätigkeit.

Die im Jahre 1893 begonnenen Arbeiten A. v. Baeyers, die in den Bänden 26—34 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht sind, haben ebenfalls die Ermittlung der Konstitution der Terpene und ihrer Verwandten zum Gegenstand. Umfaßte das Arbeitsgebiet Wallachs und v. Baeyers vornehmlich Körper mit ringförmig gebundenen Atomkomplexen, so wandte sich Semmler zunächst denen mit offener Kette zu. Semmler hatte die interessante Entdeckung gemacht, daß einige in ätherischen Ölen häufiger vorkommende Alkohole und Aldehyde, wie Geraniol, Linalool, Citral und Citronellal, zu den aliphatischen Verbindungen gehören. Er fand, daß sie gerade so wie die ringförmigen, leicht in Cymol überzuführen sind. Später erstreckten sich die Untersuchungen Semmlers auf beinahe alle Gebiete der Chemie der ätherischen Öle, auf Terpene (Sabinen,

---

[1]) Leipzig, Verlag von Veit & Comp.

Camphen, Phellandren, Dipenten), Sesquiterpene, Ketone, (Menthon, Thujon, Pulegon, Fenchon, Camphenilon). Unter anderen klärte Semmler die Konstitution des Buccucamphers, des Santalols und des Myrtenols auf. Ihm verdanken wir die Kenntnis vieler bisher unbekannter Bestandteile des Eberwurzel-, des ostindischen Sandelholz, des Pilea-, des Ayapanaöles und anderer. Die Resultate dieser Arbeiten sind fast alle in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1]) veröffentlicht worden.

In den Anfang der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts fallen die erfolgreichen Untersuchungen Tiemanns und seiner Mitarbeiter über das Iron, den Hauptbestandteil des Irisöles, die in ihrem weiteren Verlauf zur Synthese des Ionons, des künstlichen Veilchenaromas, führten. Im Anschluß hieran veröffentlichte Tiemann zahlreiche Abhandlungen, die die Chemie des Citrals zum Gegenstand hatten.

Neuerdings hat sich L. Ruzicka mit der Frage der Konstitution der Terpenverbindungen, besonders der höheren, eingehend und erfolgreich beschäftigt. Seine zahlreichen Abhandlungen sind in den ersten Jahrgängen der Schweizer Zeitschrift: „Helvetica chimica acta" veröffentlicht worden.

Außer den genannten Gelehrten waren und sind noch gegenwärtig zahlreiche in- und ausländische Chemiker an der Untersuchung einzelner Öle und der Erforschung der Konstitution der Terpene und ihrer sauerstoffhaltigen Derivate beteiligt. Diese Arbeiten sind, soweit sie sich auf die Zusammensetzung der ätherischen Öle beziehen in dem speziellen Teile dieses Buches angeführt worden.

Die Konstitutionsbestimmungen der Terpenabkömmlinge gehören wegen der großen Veränderlichkeit und besonders wegen der häufig stattfindenden Umlagerungen und Übergänge zu den schwierigsten Aufgaben der organischen Chemie. Ein typisches Beispiel hierfür bietet der Campher.

Obwohl der Campher im reinen Zustande dem Forscher in ungeheurer Menge zur Verfügung stand, ist es doch erst nach einer Arbeit von mehreren Jahrzehnten, während der gegen 30 Strukturformeln aufgestellt wurden, gelungen, in der Bredtschen[2])

---

[1]) Berl. Berichte **23** (1890) bis **50** (1917).

[2]) Bredt, Versammlung D. Naturf. u. Ärzte, Braunschweig 1897. Liebigs Annalen **314** (1901), 388.

Campherformel einen allgemein anerkannten Formelausdruck zu finden, der schließlich durch Komppas Synthese des Camphers glänzend bestätigt wurde[1]).

Es ist noch kurz der Buch-Literatur seit Anfang des vorigen Jahrhunderts zu gedenken.

So lange die Gewinnung der ätherischen Öle noch größtenteils in den Apothekenlaboratorien stattfand, wurde auch die Beschreibung und die Anleitung zur Darstellung von den pharmazeutischen Handbüchern und Pharmakopöe-Kommentaren gegeben. Ebenso geschah die Veröffentlichung der Resultate wissenschaftlicher und praktischer Studien hauptsächlich in pharmazeutischen, weniger in rein chemischen Fachzeitschriften. Als mit Anfang der vierziger Jahre sich die Fabrikation der ätherischen Öle von den Apotheken trennte, sonderte sich auch die Literatur, und es entstanden über die ätherischen Öle besondere Werke. Die auf S. 77, Anm. 3 erwähnten Schriften Zellers[2]) waren zuerst im „Jahrbuch für praktische Pharmacie" erschienen, ehe sie in Sonderdruck herauskamen.

Bei Zeller finden wir eine Zusammenstellung der Ausbeuten, sowie die notdürftigste Beschreibung der physikalischen Eigenschaften der Öle und ihres Verhaltens gegen Reagenzien. In dem später erschienenen Buche von Maier[3]) werden auch die wissenschaftlichen Untersuchungen berücksichtigt. Die Gewinnungsweisen und die Destillation wurden eingehend von Mieržinski[4]) beschrieben. Ein ähnliches kleines Werk rührt von Askinson[5]) her. Hier sind ferner zu nennen die in vielen

---

[1]) Komppa und Hirn, Berl. Berichte 36 (1903), 4332.

[2]) G. H. Zeller, Studien über die ätherischen Öle. I. Heft. Des chemischen Teils erster Abschnitt. Landau 1850. — II. Heft. Die physischen und chemischen Eigenschaften der officinellen ätherischen Öle. Stuttgart 1855. — III. Heft. Die Ausbeute und Darstellung der ätherischen Öle aus officinellen Pflanzen. Stuttgart 1855.

[3]) Dr. Julius Maier, Die ätherischen Öle, ihre Gewinnung, chemischen und physikalischen Eigenschaften, Zusammensetzung und Anwendung. Stuttgart 1867.

[4]) Dr. Stanislaus Mieržinski, Die Fabrikation der ätherischen Öle und Riechstoffe. Berlin 1872.

[5]) Dr. George William Askinson, Die Fabrikation der ätherischen Öle. Wien 1876.

Auflagen erschienene „Toilettenchemie" von Hirzel[1]), sowie das in verschiedene Sprachen übersetzte Werk von Piesse[2]).

Die Forschungsergebnisse der ersten Zeit der Wallachschen Aera enthält das vortreffliche Handbuch von Bornemann[3]), während die zwei Bände umfassende „Odorographia" von Sawer[4]) den Schwerpunkt auf die botanische Seite legt.

Die Monographie der Terpene von F. Heusler[5]) faßt die ganze zerstreute Literatur zu Ende des vorigen Jahrhunderts zusammen. Das Werk wurde von F. J. Pond[6]) im Jahre 1902, erweitert und ergänzt, in englischer Übersetzung herausgegeben. Auf die Sesquiterpene beschränkt sich eine kleine Schrift von O. Schreiner[7]).

Kurz nach dem Erscheinen der I. Auflage von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, kam ein ähnliches Werk in französischer Sprache von Charabot, Dupont und Pillet[8]) heraus, sowie in Englisch ein solches von E. J. Parry[9]).

Hauptsächlich mit künstlichen, aber auch mit natürlichen Riechstoffen beschäftigten sich eine Anzahl kleinere Schriften von J. M. Klimont[10]), E. Charabot[11]), P. Jeancard et C. Satie[12]), G. Cohn[13]) und R. Knoll[14]), während das Laboratoriumsbuch

---

[1]) Dr. Heinrich Hirzel, Die Toiletten-Chemie. Leipzig 1864 und später.

[2]) S. Piesse, *The Art of Perfumery.* London 1862 und später.

[3]) Dr. Georg Bornemann, Die flüchtigen Öle des Pflanzenreichs, ihr Vorkommen, ihre Gewinnung und Eigenschaften, ihre Untersuchung und Verwendung. Weimar 1891.

[4]) J. CH. Sawer, *Odorographia.* London 1892—1894.

[5]) Dr. Fr. Heusler, Die Terpene. Braunschweig 1896.

[6]) *The Chemistry of the Terpenes by* F. Heusler. *Authorized Translation by* Francis J. Pond. *Carefully revised, enlarged and corrected.* Philadelphia 1902.

[7]) O. Schreiner, *The Sesquiterpenes. A Monograph.* Milwaukee 1904.

[8]) E. Charabot, J. Dupont et L. Pillet, *Les huiles essentielles et leurs principaux constituants.* Paris 1899.

[9]) Ernest J. Parry, *The Chemistry of Essential Oils and Perfumes.* London 1899. — II. Aufl. 1908. — III. Aufl. 1918. — IV. Aufl. 1921.

[10]) J. M. Klimont, Die synthetischen u. isolierten Aromatica. Leipzig 1899.

[11]) E. Charabot, *Les Parfums artificiels.* Paris 1900. — E. Charabot und C. L. Gatin, *Le Parfum chez la Plante.* Paris 1908. — E. Charabot, *Les Principes odorants des végétaux.* Paris 1912.

[12]) P. Jeancard et C. Satie, *Abrégé de la Chimie des Parfums.* Paris 1904.

[13]) G. Cohn, Die Riechstoffe. Braunschweig I. Aufl. 1904. II. Aufl. 1924.

[14]) R. Knoll, Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung. Halle 1908.

für die Industrie der Riechstoffe von O. Simon[1]) ausschließlich der Analyse gewidmet ist.

Unentbehrlich für den wissenschaftlich arbeitenden Terpenchemiker sind die ausgezeichneten Bearbeitungen der in Frage kommenden Gebiete von C. Harries[2]) und von O. Aschan[3])

Das große, in den Jahren 1905—1907 in 4 Bänden erschienene Werk Semmlers[4]), Die ätherischen Öle, behandelt ausführlich mit sehr zahlreichen Literaturangaben sämtliche in ätherischen Ölen aufgefundene Bestandteile und wäre somit wohl zutreffend als Chemie der Bestandteile der ätherischen Öle zu bezeichnen. Das Wallach'sche Werk: Terpene und Campher ist bereits auf S. 95 genannt worden. Schließlich sind noch zu erwähnen kleinere Werke über die ätherischen Öle von Durvelle[5]), Leimbach[6]) und Wagner[7]).

Eine fortlaufende Übersicht über alle Fortschritte und Vorgänge auf dem gesamten Gebiet der ätherischen Öle und Riechstoffe geben die seit 50 Jahren erscheinenden Berichte von Schimmel & Co.[8]), die auch in Englisch und Französisch herausgegeben werden.

Ähnlich in Inhalt und Anordnung war das von 1900 bis 1920 regelmäßig (zum Teil auch in Deutsch) erschienene *Bulletin scientifique et industriel de la Maison* Roure-Bertrand Fils de Grasse.

Im Laufe der Zeit sind auch eine Anzahl von Zeitschriften entstanden, deren Inhalt den ätherischen Ölen, den Riechstoffen und der Parfümerie gewidmet ist. Die wichtigsten sind folgende:

Deutsche Parfümerie-Zeitung. Berlin. Seit 1915.
Die Riechstoffindustrie. Berlin. Seit 1926.

---

[1]) O. Simon, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe. Halle I. Aufl. 1908. II. Aufl. 1920.

[2]) C. Harries, Einkernige hydroaromatische Verbindungen einschließlich der Terpene und Campherarten. Erschienen im Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson. Leipzig 1902.

[3]) O. Aschan, Chemie d. alicyclischen Verbindungen. Braunschweig 1905.

[4]) F. W. Semmler, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. Leipzig 1906—1907.

[5]) J. P. Durvelle, *Fabrication des Essences et des Parfums.* Paris 1908.

[6]) R. Leibach, Die ätherischen Öle. Halle 1910.

[7]) A. Wagner, Die ätherischen Öle. Leipzig 1925.

[8]) Im Buchhandel durch L. Staackmann (Abteilung: Kommission), Leipzig.

American Perfumer and Essential Oil Record. New York. Seit 1906.

Perfumery and Essential Oil Record. London. Seit 1910.

La Parfumerie moderne. Lyon. Seit 1910.

Les Parfums de France. Grasse. Seit 1923.

Rivista Italiana delle Essenze e dei Profumi. Mailand. Seit 1919.

Profumi Italici. Sanremo. Seit 1923.

Die außerordentliche Bereicherung unserer Kenntnis der ätherischen Öle in den letzten 40 Jahren hat fördernd und befruchtend auf die Praxis gewirkt, und so läuft der Entwicklung der Wissenschaft ein kräftiger Aufschwung der Industrie der ätherischen Öle und künstlichen Riechstoffe parallel. Neben älteren Fabriken, denen die Arbeitsstätten zu klein geworden waren, und deshalb bedeutend vergrößert werden mußten, entstanden in dieser Periode eine ganze Anzahl neuer Fabrikationsbetriebe im In- und Auslande.

Die Fortschritte in der Erforschung der Zusammensetzung und der Eigenschaften der ätherischen Öle haben auch den weiteren Ausbau der Analyse zur Folge gehabt. Deshalb sind auch die Anforderungen der einzelnen Arzneibücher an die ätherischen Öle präzisiert und verschärft worden. Auch werden vielfach nicht nur reine, sondern an wirksamen Bestandteilen möglichst reiche Öle verlangt. Die große Verschiedenheit der Ansprüche, die von den einzelnen Pharmakopöen an die ätherischen Öle gestellt werden, beweist, daß ihre Zusammensetzung und die Schwankungen, denen sie als Naturprodukte unterworfen sind, noch nicht genügend erforscht sind, und daß auch die Prüfungsmethoden noch zu wünschen übrig lassen. Trifft dies nun schon bei den arzneilich gebrauchten Ölen zu, die doch zu den am besten gekannten gehören, so ist dieser Mangel bei den nicht offizinellen und seltener gebrauchten noch fühlbarer. Die bisherige wissenschaftliche und technische Entwicklung unseres Gebietes berechtigt indes zu der Hoffnung, daß die noch vorhandenen Lücken in absehbarer Zeit ausgefüllt und auch die in der Folgezeit auftauchenden Probleme in befriedigender Weise gelöst werden.

Geschichte einzelner ätherischer Öle.

Terpentinöl.

Die aus dem Terpentin (Harzbalsam) verschiedener Arten der Abietineen durch Destillation gewonnenen Öle sind schon im Altertum als *πισσέλαιον*[1]) und erst später als Terpentinöl bekannt und mit dem dabei erhaltenen Kolophoniumharze besonders von seefahrenden Völkern gebraucht worden. Bei der frühen hohen Entwicklung der Firnis- und Lackindustrie der Chinesen und Japaner dürften auch dort destillierte Coniferenöle schon in früher Zeit gewonnen worden sein. Jedenfalls scheinen in primitiver Weise dargestellte Abietineenöle von allen ätherischen Ölen zuerst gewerblich und technisch in Gebrauch gekommen zu sein.

Der Name Terpentinöl ist wohl erst zur Zeit der griechischen Kultur, und zwar, gleich früheren Bezeichnungen wie Cedernöl usw., als Kollektivname für Abietineenöle gebraucht worden. Er entstammt der persischen Sprache[2]) und dürfte von dem Harzsafte der cyprischen Pistacie, *Pistacia Terebinthus* L. abgeleitet sein.

Die Terpentinölgewinnung hat in geschichtlicher Zeit ihren Anfang wahrscheinlich in den Gebieten des Kaukasus und seiner südwestlichen Ausläufer und erst im Mittelalter im mittleren und später auch im nördlichen Europa genommen. Die nordamerikanische Terpentinölindustrie hat sich in den mit

---

[1]) Herodoti *Historiae.* Lib. II, 85. — Dioscorides, *De materia medica,* Lib. I, 34, 39, 80. Editio Kühn-Sprengel 1829. 1, 98. — Plinius, *Naturalis historiae libri,* Lib. XV, cap. 6—7 und Lib. XVI, cap. 22.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 77.

Nadelwaldungen bedeckten atlantischen Südstaaten, namentlich Virginien und Karolina, seit dem Anfange des 18. Jahrhunderts entwickelt[1]).

Da das rohe Terpentinöl im Haushalte und im Religionskultus kaum Verwendung fand, so ist es in der frühesten Literatur nur selten berücksichtigt worden. Auf seine Erwähnung in älteren Schriften ist bereits auf S. 18, 32, 33 und 41 hingewiesen worden. Seitdem es auch in der Arzneikunde in Gebrauch kam, enthalten auch die mittelalterlichen Destillier- und Arzneibücher Angaben darüber. Nächst der Erwähnung des Terpentinöls auf S. 33 und 36 von den im 13. Jahrhundert lebenden A. Villanovus und R. Lullus, führten es im 15. Jahrhundert in ihren Schriften auf: Saladinus von Asculo[2]) und der Kanonikus Johann von Santo Amando zu Doornyk[3]), und im 16. Jahrhundert Walter Ryff[4]), Conrad Gesner[5]), Joh. Baptista Porta[6]), Valerius Cordus[7]) und Adolphus Occo[8]).

Die bis zum Anfange des 17. Jahrhunderts geltende ähnliche Bezeichnung von Alkohol und Terpentinöl als *„aqua ardens"* und *„Spiritus"* ist bereits auf S. 32 erwähnt worden; der Name

---

[1]) Prof. Peter Kalms Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748—1749. Göttinger Sammlung neuer und merkwürdiger Reisen zu Wasser und zu Lande. 3 Bände. Göttingen 1754. Bd. 2, S. 418, 566; Bd. 3, S. 293, 305, 523.

Johann David Schöpf, Reise durch einige der mittleren und südlichen Staaten von Nordamerika in den Jahren 1783—1784. 2 Bde. Erlangen 1787, Bd. 2, S. 220, 223, 273.

F. A. Michaux, *Histoire des arbres forestiers de l'Amérique septentrionale.* Paris 1810.

[2]) Saladini Asculani *Compendium aromatariorum.* Veneti 1488. Index.

[3]) *Expositio* Janis de Santo Amando *supra antidotarii* Nicolai *incipit feliciter.* „Oleum de terebinthina fit similiter per sublimationem, et est clarum ut aqua fontis . . . et ardet ut ignis graecus cum oleo benedicto usw." In der Ausgabe des auf Seite 27, Note 4 genannten Werkes vom Jahre 1589, fol. 228b.

[4]) Gualtherius Ryff, New groß Destillirbuch wohl gegründeter künstlicher Destillation. Francofurti 1556, fol. 180.

[5]) Ein köstlicher theurer Schatz Euonymi Philiatri darinnen enthalten sind vil heymlicher guter stück der artzney. Editio 1555. Vol. 1, p. 238.

[6]) Gio Batt. Portae *Magiae naturalis libri viginti.* Editio 1589.

[7]) *Dispensatorium Noricum.* 1546.

[8]) *Pharmacopoea pro Republica Augustana.* 1564.

Spiritus terpenthinae hat sich in volkstümlicher Sprachweise bis zur Gegenwart erhalten. Als *„huile aethéree“* scheint das Terpentinöl zuerst im Jahre 1700 bezeichnet worden zu sein.

Die ersten Untersuchungen galten wesentlich dem Verhalten des Öles bei niedriger Temperatur. Margueron[1] will im Jahre 1794 bei der Abkühlung von Terpentinöl auf — 22° R. kristallinische Erstarrung beobachtet haben. Kristalle waren auch schon im Jahre 1727 von Cl. Jos. Geoffroy beim Abkühlen der Dämpfe im Halse der Retorte, bei der Destillation des Öles bemerkt worden. Wie alle erstarrenden Bestandteile destillierter Öle bezeichnete man auch diese nadelförmigen, vermutlich aus Pinolhydrat bestehenden Kristalle zu jener Zeit als Terpentin-„campher“.

Bei Gelegenheit der Darstellung des sogenannten *Liquor antarthriticus Pottii,* bei welcher Chlorwasserstoff in Terpentinöl geleitet wird, erhielt der Apotheker Kindt in Eutin[2] im Jahre 1803 eine feste kristallinische Masse[3], die er für künstlich dargestellten Campher hielt. Die Verbindung wurde von Gehlen[4] und von Dumas[5] näher untersucht. Die erste Elementaranalyse des Terpentinöls wurde im Jahre 1817 von Houton-Labillardière[6] ausgeführt. In demselben Jahre wurde auch an Terpentinöl zuerst das Rotationsvermögen eines ätherischen Öles bestimmt.

Amerikanisches Terpentinöl.

Der Ursprung der mächtigen Terpentinindustrie der Vereinigten Staaten ist in den gewaltigen Nadelholzwäldern der Staaten Nord- und Süd-Karolina, Georgia und Alabama zu suchen. Die Produkte dieser Industrie waren bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts nur Teer und Pech, welche wesentlich beim Schiffbau und beim Schiffahrtsbetriebe gebraucht, und daher mit dem

---

[1]) Journ. de Chim. et de Phys. 2 (1794), 178. — Crells. Chem. Annal. 1795 II. 195, 310 u. 430.

[2]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 11 II. (1803), 132.

[3]) Pinenmonochlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$.

[4]) Gehlens Allgem. Journ. für die Chemie 6 (1819), 462—409.

[5]) Annal. de Chim. et Phys. II. 52 (1833), 400. — Liebigs Annalen 9 (1834), 56.

[6]) Journ. de Pharm. II. 4 (1818), 5.

Namen *„Naval stores“*[1]) bezeichnet wurden[2]). Die Herstellung von Terpentinöl und Kolophonium scheint erst nach der Mitte des 18. Jahrhunderts in Nord-Karolina und Virginien begonnen zu haben. Der als sorgfältiger Beobachter bekannte schwedische Reisende Prof. Peter Kalm durchforschte die atlantischen Provinzen der damaligen britischen Kolonie von Quebec bis Virginien während der Jahre 1749 und 1750, berichtete indessen nur über die Bereitung von Teer und Pech[3]). Erst spätere Reisende und Berichte erwähnen die Gewinnung von Terpentin, Terpentinöl und Kolophonium in Karolina, z. B. auch Dr. Johann David Schöpf, welcher die atlantischen Staaten im Jahre 1783 bis 1784 von Kanada bis Florida[4]), und François André Michaux, der etwa zwanzig Jahre nach dem längeren Aufenthalte seines Vaters, des bekannten Botanikers André Michaux in Nordamerika, dieses im Anfange des vorigen Jahrhunderts bereist hat[5]).

Der Verbrauch von Terpentin, Terpentinöl und Kolophonium beschränkte sich indessen bis zu dem Jahre 1820 nur auf die damals noch geringfügigen Bedürfnisse der inländischen Industrie. Die Ausfuhr von Öl und Harz nach England war unbedeutend. Bis zum Jahre 1830 hatte die Terpentingewinnung ihren Sitz auf

---

[1]) Über die Geschichte der *„Naval stores Industry“* siehe auch Schorger u. Betts, U. St. Dep. of Agriculture, Bulletin No. 229, Washington, 1915.

[2]) Die früheste Erwähnung des Bezuges von Teer und Pech und der Gewinnung von Terpentin in Virginien befindet sich im Bande 1 der *„Calendar of State Papers. Colonial Series“* für die Jahre 1574 bis 1660 in der *„Public Record office“* in London. Dieser Band enthält aus dem Jahre 1610 *„Instructions for suche thinges as are to be sente from Virginia“* und dabei ein gedrucktes Heftchen *„The Booke of the Commodities of Virginia.“* — In beiden sind unter den Produkten der Provinz Virginia auch Pech, Teer, Harz und Terpentin genannt, und die erstere Liste enthält eine kurze Angabe über die noch heute gebräuchliche Gewinnungsweise des Terpentins. (Dan. Hanbury, in *Proceed. Americ. Pharm. Ass.* **19** [1871], 491).

[3]) Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748 bis 1750 von Prof. Peter Kalm in „Göttingsche Sammlung neuer und merkwürdiger Reisen zu Wasser und zu Lande.“ Göttingen 1754—1764. Bd. 2, S. 418, 474; Bd. 3, S. 305, 523.

[4]) Reise durch einige der mittleren und südlichen Vereinigten Nordamerikanischen Staaten in den Jahren 1783 und 1784 von Dr. Johann David Schöpf. Erlangen 1788. Bd. 2, S. 141, 247—252.

[5]) *Histoire des arbres forestiers de l'Amérique septentrionale,* par F. André Michaux. Paris 1810. Tom. 1, p. 73.

den Küstengebieten zwischen dem Tarflusse im Norden und dem Cape-Fairflusse im Süden des Staates Nord-Karolina mit den Hafenstädten New Bern, Wilmington und Washington in Nord-Karolina als Stapelplätzen. Die Destillation des Terpentins wurde in gußeisernen Destilliergefäßen betrieben.

Zu Anfang der dreißiger Jahre erfuhr die Verwendung von Terpentinöl in der Großindustrie eine bedeutende Erweiterung. Es geschah dies vor allem durch den ausgiebigeren Gebrauch der Ölfarben und damit durch das Emporkommen der Firnis- und Lack-, sowie der Kautschukindustrie, und endlich durch die vom Jahre 1839 an erfolgte Einführung einer Mischung von Terpentinöl mit Alkohol unter verschiedenen Bezeichnungen, wie Camphin usw., als Beleuchtungsmaterial. Dieses war bis zur Einführung von Petroleum *(Kerosene)* um das Jahr 1860 das billigste Beleuchtungsmittel. Im weiteren hatte der Verbrauch des Terpentinöls durch die im Laufe der dreißiger Jahre durch Comstock, Hancock, Macintosh, Chaffee und besonders durch Lüdersdorff eingeführten Zubereitungsweisen in der Kautschukindustrie beträchtlich zugenommen.

Dieser bedeutend vermehrte Konsum von Terpentinöl führte im Jahre 1834 die Vergrößerung der Terpentinindustrie und eine ergiebigere Gewinnungsweise des Öles durch die Einführung besserer, und zwar kupferner Destilliergeräte herbei, wodurch auch gleichzeitig das Kolophonium in besserer Qualität gewonnen wurde[1]). Die Ausfuhr amerikanischen Terpentinöles und Kolophoniums nach England und in den Welthandel nahm aber erst gewaltige Dimensionen an nach der Aufhebung des Einfuhrzolles in England im Jahre 1846, erlitt indessen während der vierjährigen Industrie- und Handelsstockung im Bürgerkriege in den Jahren 1861 bis 1865 eine Unterbrechung.

Bis zum Jahre 1837 bestand in Karolina die Meinung, daß die südwärts gelegenen großen Kieferwaldungen wegen des Bodenunterschiedes und der klimatischen Verhältnisse für die Terpentingewinnung weniger günstig seien. Im genannten Jahre angestellte größere Versuche ergaben indessen den Irrtum dieser Ansicht, und die Terpentinindustrie verbreitete sich bei der

---

[1]) *The forests, forest lands and forest products of Eastern North Carolina.* By W. W. Ashe. Raleigh N. C. 1894.

großen Nachfrage und der zunehmenden Spekulation sehr schnell nach Süd-Karolina und Georgia, und späterhin auch nach Alabama, Louisiana und Mississippi[1]. Mit der Einführung leichter transportabler Kupferdestillierblasen wurde auch die Destillation mehr und mehr an den Produktionsorten ausgeführt, so daß die „Terpentinfarmen" fortan anstatt des Terpentins die fertigen Produkte, Öl und Kolophonium, nach den Küstenstapelplätzen lieferten. Bei der großen Steigerung des Konsums an Terpentinöl fand zeitweilig eine starke Überproduktion an Harz (Kübelharz und Kolophonium) statt, die mit einer empfindlichen Entwertung Hand in Hand ging.

Die Mißverhältnisse glichen sich zu Ende der sechziger Jahre wieder aus. Durch die Vergrößerung der Produktionsgebiete trat schließlich auch eine Überproduktion an Öl ein, die um so empfindlicher war, als mit der allgemeinen Einführung des Petroleums als Beleuchtungsmaterial, sowie auch für andere bisher vom Terpentinöl gedeckte Zwecke, beträchtliche Verbrauchsquellen desselben aufhörten. Andrerseits aber gewannen Verwendung und Konsum von Kolophonium in verschiedenen Gewerben und Industriezweigen neue und sehr große Absatzgebiete.

Die Terpentinindustrie in den amerikanischen Südstaaten entwickelte sich weiter mit der Verbilligung der Verkehrswege durch Eisenbahnbau und der Benutzung schiffbarer Wasserwege zu den gewaltigen Dimensionen ihres derzeitigen Betriebes.

Französisches Terpentinöl.

Die Terpentingewinnung aus der Seestrandkiefer *Pinus Pinaster* Solander muß im Südwesten Frankreichs schon in frühen Zeiten betrieben worden sein[2], denn man hat an der dortigen Küste mehrfach versteinerte Baumstämme gefunden, an denen die für die Harzung charakteristischen Verwundungen sichtbar waren. Aus geschichtlicher Zeit ist bekannt, daß nach Urkunden aus den Jahren 1382 und 1383 dem Captal de Buch

---

[1] Carl Mohr, *The timber pines of the Southern United States.* Washington 1897, p. 69. — Die Gewinnung und Verarbeitung des Terpentins im Süden der Ver. Staaten. Pharm. Rundschau (Neuyork) **2** (1884), 187.

[2] O. A. Oesterle, Die Harzindustrie im Südwesten von Frankreich. Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 217.

Archambault de Grailly von König Richard II. von England erlaubt worden war, auf seinem Gebiete Harzmärkte abzuhalten. Wahrscheinlich sind die Anpflanzungen der Strandkiefer ursprünglich zum Schutze der Dünen angelegt worden. Die dauernde Festlegung dieser gelang erst nach vielen mißglückten Versuchen zu Ende des 18. Jahrhunderts. Das von dem Ingenieur Brémontier ausprobierte Verfahren, den Sand zu besäen, wird noch heute vom Staate ausgeübt.

Die jetzt noch übliche Methode, den aus den Bäumen fließenden Terpentin in irdenen Töpfen aufzufangen, rührte von Hector Serres (1836) und von Hugues (1840) her.

Die Destillation des Terpentinöles wird in Frankreich seit dem Jahre 1783 betrieben[1]).

Terpentinöl aus venetianischem (Lärchen-) Terpentin.

Der Lärchenterpentin war schon den Römern wohlbekannt und findet in dem Werke des Zeitgenossen Caesars, Vitruvius[2]), sowie in denen des Dioscorides[3]), des Plinius[4]), Galen und Cordus[5]) Erwähnung. Im Mittelalter gehörte der Lärchenterpentin zu den geschätzteren Balsamarten; den Namen venetianischer Terpentin erhielt er im 15. Jahrhundert[6]), als er von Venedig aus, dem damaligen Mittelpunkte des Drogenmarktes, in den Handel kam.

Lärchenöl *(Oleum Laricis)* wird zuerst erwähnt in den Werken von Matthiolus[7]) und Conrad Gesner[8]).

Terpentinöl aus Kanadabalsam.

Die erste Erwähnung des in Amerika den Eingeborenen wohl seit langem bekannten Kanadabalsams geschah in europäischen Reiseberichten von dem in den Jahren 1606 bis 1607 Kanada

---

[1]) Les corps gras industriels 34 (1908), 179.

[2]) Marcus V. P. Vitruvius, *„De architectura"* Vol. 2, p. 9.

[3]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel 1829, Bd. 1, S. 95.

[4]) Plinius, *Naturalis historiae libri* 39. Littrés Ausgabe. Cap. XVI, 575.

[5]) Hist. plant. lib. 3, cap. 23, S. 186.

[6]) Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 80.

[7]) Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia,* Edit. 1598, tom. I, p. 103.

[8]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher Schatz. Zürich 1555, S. 289.

bereisenden Marc Lescarbot[1]). Er bezeichnete den Balsam als gleichwertig mit dem venetianischen. In Europa scheint Kanadabalsam indessen erst im 18. Jahrhundert auf den Markt gelangt zu sein[2]).

Cypressenöl.

Cypressenöl war bereits im Jahre 1672 (vgl. S. 66) bekannt. Es wurde im Jahre 1892 von J. M. Bravo[3]) als Mittel gegen Keuchhusten empfohlen und 1894 von Schimmel & Co.[4]) im Großen hergestellt und in den Handel eingeführt. Im Leipziger Kinderkrankenhaus von Geheimrat Professor Dr. Soltmann bei einer großen Anzahl von Patienten ausgeführte Versuche[5]) bestätigten die außerordentliche Wirksamkeit des Öles bei Keuchhusten.

Wacholderbeeröl.

Wacholderbeeröl wurde als *Oleum de granis Juniperi* 1521 in der Ratsapotheke in Braunschweig vorrätig gehalten[6]). Seine Darstellung ist von Valerius Cordus[7]) 1546 beschrieben worden.

Die Ausbeute der Wacholderfrüchte an ätherischem Öle ermittelten Cartheuser[8]) und Spielmann[9]).

Das destillierte Wacholderholzöl ist in mittelalterlichen Destillierbüchern mehrfach erwähnt und in den Arzneibüchern und Taxen des 16. Jahrhunderts gleichzeitig mit dem destillierten Öle der Früchte aufgeführt worden[10]).

---

[1]) M. Lescarbot, *Histoire de la Nouvelle-France.* 1612. Edit. Ed. Tross. Paris 1866, p. 805, 811, 820.

[2]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie, S. 92.

[3]) Deutsche Medizinal-Zeitung **13** (1892), 45. Nr. 4.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 70 und April **1895**, 22.

[5]) O. Soltmann, Keuchhusten und Cypressenöl. Therapie der Gegenwart. März 1904.

[6]) Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 898.

[7]) Valerii Cordi *Dispensatorium Noricum,* p. 404.

[8]) *Fundamenta materiae medicae* 1738, Vol. 2, p. 346.

[9]) Ebenda Vol. 2, p. 272.

[10]) Saladini *Compendium aromatariorum.* 1488. *Index.* — H. Gualther. Ryff, New gross Destillirbuch wohl gegründeter künstlicher Destillation. Francof. 1556, fol. 181. — Val. Cordi *Dispensatorium Noricum.* 1546. — Ein köstlicher Schatz Euonymi Philiatri. Editio 1555, p. 228, 232, 306. — Van Helmont, *Ortus medicinae vel opera et opuscula omnia.* Editio

Das empyreumatische, durch trockene Destillation gewonnene Wacholderteeröl, Kadeöl, *Oleum Cadinum*, das wohl nur selten aus dem Holze des eigentlichen Wacholders, *Juniperus communis*, vielmehr aus dem von *J. oxycedrus* hergestellt wurde, war schon zur Zeit der Römer bekannt[1]). Seine Darstellung beschreibt Mesue der Jüngere[2]), der im Jahre 1015 starb.

Sadebaumöl.

Der Sadebaum ist schon von den Römern arzneilich und in der Tierheilkunde gebraucht worden[3]), wie denn auch der Name „*Sabina*" von dem nordöstlich von Rom gelegenen Berglande der Sabiner entnommen sein dürfte. Auch Dioscorides[4]) und Plinius[5]) erwähnen die Pflanze. Karl der Große trug im 9. Jahrhundert durch Aufzählung des Strauches in seinem „*Capitulare*" zu seiner Kultur im Norden der Alpen bei[6]). Auch in den Schriften der Äbtissin Hildegard von Bingen[7]) ist Sadebaum als Heilmittel erwähnt, ebenso von dem im 12. Jahrhundert

---

Lugdunensis 1648. *De febribus.* Cap. IV, p. 33. — Schnellenberg, Artzneybuch. Königsberg 1556, p. 35. — *Estimatio materiae medicae in usum publicum civitatum Marchiae Brandenburgensis.* Autore Matthaeo Flacco. Berolini 1574. — Frankfurter Taxe. 1582.

[1]) Dioscorides, *De Materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 102. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Cap. XXIV, 36. Editio Littré 1887. Vol. 1, p. 142. — Scribonius Largus, *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich 1887, p. 47, 55, 56. — Joannes Actuarius, *De medicamentorum compositione,* J. Ruellio interprete. Basiliae 1540, fol. 30. — Matthaeus Platearius in „*Circa instans*", in Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin zur Kenntnis der griechischen, lateinischen und arabischen Schriften. 2. Aufl. Leipzig 1841, S. 229.

[2]) Mesue, *Antidotarium* seu *Grabbadin medicamentorum* libri XII. Caput 12, „De oleis". Vgl. S. 26.

[3]) Marcus Porcius Cato, *De re rustica,* p. 70. — Editio Nisard, p. 25. — Meyers Geschichte der Botanik. Bd. 1, S. 344.

[4]) Pedanii Dioscoridis Anazarbei *De Materia medica libri quinque.* — Editio Kühn-Sprengel 1829, Vol. I, p. 104.

[5]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Cap. XVII, 21 und cap. XXIV, 61. — Editio Littré 1877. Vol. 1, p. 623 und vol. 2, p. 149.

[6]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus.*

[7]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* — Editio Migne 1885, p. 1145.

lebenden Otto von Meudon (Macer Floridus) unter den von ihm gepriesenen 77 Heilmitteln[1]).

In England scheint der Strauch schon vor der Eroberung durch die Normannen kultiviert und benutzt worden zu sein[2]).

Zur Zeit des allgemeinen Gebrauches der destillierten (gebrannten) Wässer wurde auch *Aqua sabinae* dargestellt, und es ist in den auf S. 42 bis 60 genannten bekannteren Destillierbüchern aufgeführt.

Das destillierte Öl findet sich zuerst in der Taxordnung der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 erwähnt und wurde zu Ende des 17. Jahrhunderts von Joh. Begninus beschrieben[3]). Über die Ausbeute an Öl scheint zuerst Friedrich Hoffmann um das Jahr 1715[4]) Versuche angestellt zu haben; G. W. Wedel untersuchte das Öl mit den Hilfsmitteln seiner Zeit im Jahre 1707[5]). Die erste chemische Untersuchung führte Dumas im Jahre 1834 aus[6]).

Libanon Cedernöl.

Nach Herodot und Diodor wurde bei den Ägyptern Cedernöl zum Einbalsamieren von Toten verwendet; auch Plinius erwähnt *oleum cedrinum* und seinen Gebrauch zum Konservieren von Leichen[7]). Die Darstellung dieses Öles nach Herodot, Dioscorides und Plinius ist am Anfang des folgenden Kapitels (S. 223) beschrieben worden. Ob dies indessen das Öl der Libanonceder (*Cedrus libani* Barr.) gewesen ist, kann zwar vermutet werden, dürfte aber kaum mit Sicherheit festzustellen sein.

---

[1]) Macer Floridus, *De viribus herbarum una cum Walafridi Strabonis, Ottonis Cremonensis et Joannis Folcz carminibus similis argumenti.* Neapoli 1487. — Editio Choulant, Lipsiae 1832.

[2]) Cockayne, *Leechdoms, wortcunning and Starcraft of early England.* 1865, Vol. 2, p. 12.

[3]) Johannis Begnini *Tyroceynium chymicum,* in Joh. Hartmannii, *Opera omnia medico-chymica congesta atque pluribus aucta a Conrado Johrenio.* Francofurti ad Moenum 1600. Vol. III, p. 27.

[4]) Fr. Hoffmannii *Opera omnia-physico-medica. Liber 65, Observatio 1, De oleis destillatis inque eorum destillatione observanda.*

[5]) G. W. Wedel, *Dissertatio de Sabina.* Jenae 1707.

[6]) Liebigs Annalen 15 (1835), 159.

[7]) Herodot II, 85. — Diodor, lib. I, 91. Nach R. Sigismund Die Aromata. Leipzig 1884, S. 5.

Der Baum ist seines dauerhaften Holzes wegen im alten Testament oft erwähnt worden[1]).

Andropogon (Cymbopogon)öle.

Die aromatischen Grasarten, die uns gegenwärtig eine Anzahl wertvoller ätherischer Öle, z. B. Palmarosa-, Gingergras-, Citronell-, Lemongras- und Vetiveröl liefern, sind schon im Altertum ihres Wohlgeruches halber zur Aromatisierung von Wein und der Tonbecher zum Trinken desselben, der sogenannten „Rhodischen Becher“[2]), sowie zur Bereitung wohlriechender Salben und Öle[3]), zu Räucherungen im Religionskultus und bei Festgelagen zur Bereitung von Lagerstätten gebraucht worden. Diese Grasarten sind in Sanskritschriften, im alten Testamente[4]) und in anderen Dokumenten des Altertums unter verschiedenen Bezeichnungen erwähnt worden. Die in den Bibelübersetzungen und anderen alten Schriften unter den Spezereien und Salbölen[5]) mehrfach genannten *Narde, Stakte, Schönos* usw. scheinen zuweilen auch als gleichbedeutende Bezeichnung für die wohlriechenden Andropogongräser und deren Wurzeln gegolten zu haben. Von diesen dürfte im Altertum *Andropogon laniger* Desf. die bekannteste Art gewesen sein, da sie im nördlichen Indien, in

---

[1]) In den Schriften des alten Testamentes sind Coniferennutzhölzer vielmals und unter Namen genannt und übersetzt worden, welche für die wirkliche Herkunft der Hölzer nicht immer zutreffend sein mögen. Bei Cedern- und Tannenholz mag im allgemeinen wohl die Libanonceder gemeint sein. Solche Angaben sind z. B.: 3. Mose, Kap. 14, V. 4. — 1. Könige, Kap. 4, V. 33; Kap. 5, V. 6, 8, 10; Kap. 6, V. 9, 15, 18, 20, 26; Kap. 7, V. 2, 3, 7, 12, 14; Kap. 10, V. 27. — 2. Chronica, Kap. 2, V. 8; Kap. 3, V. 5, 9. — Jesaias, Kap. 14, V. 8; Kap. 37, V. 24, 60, 61. — Hesekiel, Kap. 27, V. 2. — 2. Samuelis, Kap. 6, V. 5. — Sacharja, Kap. 11, V. 1—2. — Offenbarung Johannis, Kap. 18, V. 12.

[2]) Athenaei Naucratitae *Deipnosophistarum*. Lib. XV, p. 472. — Plinii *Naturalis historiae libri*. Lib. V, p. 64, 65 und lib. XIV, p. 15. — Horatii *Carmina*. XII, 16—17:

„*Nardo vina merebere*
Nardi parvus onyx eliciet cadum.“

[3]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque*. Lib. I, p. 52. — Plinii *Naturalis historiae libri*. Lib. XIII, p. 2.

[4]) 2. Mose, Kap. 30, V. 34. — Hohe Lied, Kap. 4, V. 13—14.

[5]) Wilhelm Nowack, Lehrbuch der hebräischen Archäologie. Freiburg 1894. Bd. 1, S. 133.

Tibet, Persien und Arabien bis Ägypten, Nubien und Äthiopien verbreiteter war als die anderen Arten. Ursprünglich[1]) aber und in neuerer Zeit gilt der Name Narde nur für die aromatischen Wurzeln der in dem nordindischen Himalaya einheimischen, zur Familie der *Valerianaceae* gehörigen *Nardostachys Jatamansi* DC. und allenfalls auch für die der in den europäischen Alpen einheimischen *Valeriana celtica* L.

Die griechischen und römischen Schriftsteller verstanden unter den als *ξοῖνος* oder *σχοῖνος*, auch als *Juncus* bezeichneten Spezereien wahrscheinlich dieselben aromatischen Andropogonarten[2]). Im Abendlande scheinen diese niemals angepflanzt oder in getrockneter Form eingeführt worden zu sein.

Die erste Erwähnung der Andropogongräser[3]) von europäischen Reisenden befindet sich in den Werken von Garcia da Orta[4]), van Rheede tot Draakenstein — um die Mitte des 17. Jahrhunderts Statthalter der Holländisch-Ostindischen Kompagnie auf der Malabar-Küste[5]) — und von G. E. Rumpf (Rumphius, auch Plinius indicus), in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts holländischer Statthalter auf Amboina[6]). Die erste Probe destillierten Andropogonöles, nämlich Lemongrasöls, soll im Jahre 1717 von den Molukken nach Europa gelangt sein[7]). Die Destillation dieser Öle im Großen und ihre Einführung in den Welthandel und in die Industrie scheint indessen erst im Jahre 1820 begonnen zu haben. In diesem Jahre erwähnt der längere Zeit als Direktor des botanischen Gartens in Calcutta lebende Botaniker William Roxburgh das Lemongrasöl als

---

[1]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Lib. I, 6 u. 77.

[2]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Lib. I, p. 2, 16, 17. Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 30. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, p. 26, 59, 62 und lib. XIII, p. 2.

[3]) Eingehend ist die Geschichte der einzelnen Gräser behandelt von Otto Stapf. *„The Oil-Grasses of India and Ceylon."* Bulletin of Miscellaneous Information Royal Botanic Gardens, Kew. 1906. Nr. 8, S. 297.

[4]) Garcias ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da Intia, e assi dalguas frutas achadas nella ande se tratam.* 1563.

[5]) Van Rheede, *Hortus indicus malabaricus.* Amstelodami 1678—1703.

[6]) Rumphius, *Herbarium amboinense.* Amstelodami 1741—1755.

[7]) *Ephemerides naturae curiosorum.* 5—6 cent. London (1717). Appendix, p. 157. — *Medical and Physical Transactions.* London. Vol. 1 (1825), p. 367 und Vol. 3 (1827), p. 231.

von den Molukken kommend[1]). Im Jahre 1832 gelangte die erste größere Handelssendung dieses Öles nach London. Seitdem hat es, sowie das Palmarosaöl und etwas später auch das Citronellöl, in der Parfümerie und besonders in der Seifenindustrie zunehmend Verwendung gefunden. Infolge der immer größer werdenden Nachfrage ist die Kultur des Citronellgrases auf Ceylon bedeutend ausgedehnt und im letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts auch auf Java mit großem Erfolge eingeführt worden.

Calmusöl.

Die Calmuswurzel ist als Gewürz und Arzneimittel schon in den Schriften des Altertums genannt worden, so in der *Ayur-Vedas*[2]), im alten Testamente[3]) und anderen ältesten Dokumenten. Auch in den naturwissenschaftlichen Schriften der Griechen und Römer[4]) ist Calmus mehrfach erwähnt worden. Im Mittelalter machte man noch einen Unterschied zwischen asiatischem und europäischem Calmus; später wurden Handelssorten verschiedener Länder unterschieden. Odoardo Barbosa[5]) erwähnt um das Jahr 1511 Calmus unter den aus dem südlichen Indien nach Portugal eingeführten Spezereien, und Matthias Lobelius aus Flandern[6]) erklärte in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts den über Venedig nach Antwerpen gelangenden Calmus für besser als den aus Siebenbürgen und Rußland kommenden. Rheede lieferte zuerst eine gute Abbildung der Pflanze[7]).

---

[1]) Roxburgh, *Flora indica,* edited by Carey and Wallich. 1820—24. Calcutta. Vol. 1, p. 280.

[2]) Seite 17, Note 1. — Royle, *Essay on the antiquity of Hindoo Medicine.* London 1837, p. 28 und 34.

[3]) 2. Mose, Kap. 30, V. 23. — Jesaias, Kap. 43, V. 24. — Hesekiel. Kap. 27, V. 19. — Hohe Lied, Kap. 4, V. 14.

[4]) Agatharchides, *De mari Erythraeo,* p. 97. — Theophrasti *Historia plantarum* Lib. 9. 7. — Dioscorides, *De materia medica.* Lib. I, 17 und 52. Editio Kühn-Sprengel, pag. 11. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII. 12, 48. Lib. XXV, 100. — Plutarchi *Moralia. Isis et Osiris.* — Strabonis *Geographica* XVI, 4.

[5]) Ramusio, *Della navigationi et viaggi.* Venetia, 1554, fol. 413—417. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876, S. 15.

[6]) Mathiae de Lobel et Petri Penae *Nova stirpium adversaria.* London 1576, pag. 29.

[7]) *Hortus indicus malabaricus.* Amstelodamo. 1678—1703. Vol. XI (1692), Tab. 48 u. 49.

In Polen[1]) soll Calmus im 13. Jahrhundert und in Deutschland[2]) erst im 16. Jahrhundert gepflanzt worden sein und von da an weitere Verbreitung gefunden haben[3]). Auch in Nordamerika ist Calmus einheimisch und, wenn auch nicht allgemein, von Nova Scotia bis Florida und westwärts bis Minnesota, Iowa und Kansas verbreitet. Er wurde von Botanikern zuerst von Joh. David Schöpf im Jahre 1783 in Pensylvania und New Jersey beobachtet[4]).

Das destillierte Calmusöl ist in Apotheker- und Spezereitaxen zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt vom Jahre 1582 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden. Die Ausbeute an ätherischem Öle bei der Destillation des Wurzelstocks wurde zu Anfang des 18. Jahrhunderts von Fr. Hoffmann[5]), Caspar Neumann[6]) und um die Mitte des 18. Jahrhunderts von Joh. Friedr. Cartheuser[7]) ermittelt. Die ersten Untersuchungen des Öles scheinen von Joh. Ad. Wedel[8]) im Jahre 1718, und von Joh. Barth. Trommsdorff im Jahre 1808[9]) gemacht worden zu sein. Spätere Untersuchungen sind von Martius[10]) im Jahre 1832, von Schnedermann[11]) im Jahre 1842, von J. H. Gladstone[12]) im Jahre 1863, von A. Kurbatow[13]) im Jahre 1873 ausgeführt worden.

---

[1]) Rostafinski, *Florae Poloniae Prodromus* 1873, p. 12. — Clusius, *Rariorum plantarum historia.* Antwerpiae 1601, fol. 230 und 232.

[2]) Bock, Teutsche Speiskammer. Strassburg 1550, S. 104. — Matthioli *Commentarii in Dioscoridem.* 1544. Editio 1565, p. 20. — Joach. Camerarius, *Hortus medicus et philosophicus.* Francofurti 1588, p. 5.

[3]) Die Annahme, daß Calmus erst seit dem Jahre 1574 durch Charles de l'Escluse (Clusius), welcher vom Jahre 1573—1588 in Wien lebte, von dort aus durch botanische Gärten und anderweitig verbreitet worden sei (Luerssen, Handbuch der systematischen Botanik. Bd. 2, S. 320), dürfte bei der Verbreitung der Pflanze bis in weit entlegene Gegenden nicht durchweg zutreffend sein. (Engler u. Prantl, Natürliche Pflanzenfamilien. T. II. Abt. III, S. 118.)

[4]) Schöpf, *Materia medica americana.* Erlangae 1787.

[5]) Fr. Hoffmannii *Opera omnia physico-medica.* 1740. Liber 65. *Observatio* 1.: *De oleis destillatis atque eorum destillatione observanda.* p. 8.

[6]) Casp. Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749. Vol. 2, p. 272.

[7]) Siehe Seite 76, Note 4.

[8]) Joh. Adolf Wedel, *De Calamo aromatico.* Dissertatio. Jenae 1718.

[9]) Trommsdorffs Journal der Pharmazie **18** II. (1809), 122.

[10]) Liebigs Annalen **4** (1832), 264 u. 266.

[11]) Ebenda **41** (1842), 374.

[12]) Journal chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Ref. Jahresb. f. Chem. **1863**, 546 u. 547.

[13]) Liebigs Annalen **173** (1874), 4.

Safranöl.

Der Safran ist schon in der Literatur des Altertums unter den Spezereien, sowie als Arznei- und Färbemittel oftmals erwähnt worden[1]. Zur Zeit der Araber wurde seine Kultur besonders in Persien[2] und in Spanien[3] gepflegt. Die Kreuzzüge trugen wohl auch zur Einführung der Pflanze im Abendlande bis nach England hin bei[4]. Im Levantehandel spielte Safran unter den kostspieligeren Spezereien eine erhebliche Rolle und wurde als wichtiges Objekt für Zoll und wegen der überhandnehmenden Verfälschung mit den Blüten von *Carthamus tinctorius* und anderen Pflanzenteilen vielmals Gegenstand strenger gesetzlicher Verordnungen[5]. Der Safranhandel gewann im Mittelalter solche

---

[1] Hohe Lied Salomonis, Kap. 4, V. 14. — Homeri Ilias, 14, 348. — Dioscorides, *De Materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. Vol. 1, 39. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XXI, 17 u. 81. — Virgilii *Georgica.* Lib. IV, 109. — Alex. Tralliani *medici libri duodecim, graece et latine.* Basiliae 1556. Deutsche Ausgabe von Th. Puschmann. Wien 1878. — Matthaeus Platearius, *„Circa instans"* in Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin zur Kenntnis der griechischen, lateinischen und arabischen Schriften. 2. Aufl. Leipzig 1841, S. 299. — Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergange aus Asien nach Griechenland und Italien. 3. Aufl. 1877, S. 225—231. — *Liber pontificalis.* Editio Duchesne. Paris 1886. Vol. 1, p. 177.

[2] Istachri, Buch der Länder. Deutsch von Mordtmann, S. 87, 93, 124 und 126. — Edrisi, *Géographie, traduite* par Amédée Jaubert. 1836, p. 168 und 192. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 3, S. 282, 284, 299. — Bretschneider, *Chinese Botanical Works.* Foochow 1870, p. 15. — Ibn Baitar, *Traité des Simples.* Edit. Leclerc. 1881. Vol. 2, p. 209.

[3] *Le Calendrier de Cordoue de l'année* 961. Leyde 1873. p. 33, 109.

[4] Conrad et Waldmann, *Traité du Safran du Gâtinais.* Paris 1846, p. 20. — Morant, *History and Antiquities of Essex.* 1768. Vol. 2, p. 545. — *Revue pharmaceutique.* 1858, p. 58. — Douglass, *Philosophical Transactions.* November 1728, p. 566.

[5] Simonsfeld, Der Fondaco dei Tedeschi in Venedig und die deutsch-venetianischen Handelsbeziehungen. Stuttgart 1887, S. 35. — Mone, Zeitschrift für die Geschichte des Oberrheins 5 (1854), 28. — Warnkönig, *Histoire de la Flandre.* Vol. 4 (1851), S. 449. — Flückiger, Schweizerische Wochenschrift für Pharmazie 19 (1881), 109. — Falke, Geschichte des deutschen Handels. 1859. Bd. I, S. 269. — Elben, Zur Lehre von der Warenfälschung. Dissertatio. Tübingen 1881, S. 37. — Flückiger, Beiträge zur älteren Geschichte der Pharmazie in Bern. 1862, S. 6. — Roth, Geschichte des Nürnbergischen Handels. 1802. Bd. 4, S. 221. — Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen. 1784. Bd. 2, S. 88 u. 91. — Peters, Aus pharmazeutischer Vorzeit. 1899. Bd. 2, S. 225—229.

Bedeutung, daß sich in manchen größeren deutschen Städten die Gewürz- und Spezereihändler als „Safranzünfte" zu besonderen Gilden vereinigten[1]).

In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika scheint der Safran durch deutsche Einwanderer in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts eingeführt worden zu sein. Peter Kalm fand im Jahre 1748 Safrankulturen in der Nähe von Philadelphia und in New Jersey[2]), und Joh. David Schöpf im Jahre 1783 solche bei Lancaster in Pennsylvania[3]).

Das zuerst von Walter Ryff[4]) und Conrad Gesner[5]) erwähnte und in städtischen Preisregulationen in der Nürnberger Taxe vom Jahre 1613 aufgeführte Safranöl ist wegen des äußerst niedrigen Gehalts des Safrans an ätherischem Öl wohl sicher nur ein *oleum infusum* gewesen. Der Gehalt des Safrans an ätherischem Öl scheint zuerst im Jahre 1670 ermittelt worden zu sein[6]). Eine Untersuchung des Safrans und seiner Bestandteile unternahmen Bouillon Lagrange und Vogel im Jahre 1810[7]). Im Jahre 1821 untersuchte Henry den Farbstoff des Safrans und kam dabei zu der Annahme, daß die Ausbeute an ätherischem Öle bei der Destillation fast doppelt so groß sei, wenn dem Destillationswasser auf jede Unze trockenen Safrans 8 Unzen Kochsalz und 4 Unzen Kalilauge zugesetzt werden[8]).

Zitwerwurzelöl.

Die Zitwerwurzel ist im 6. und 7. Jahrhundert unserer Zeitrechnung von Aetius, Paulus Aegineta und anderen Schriftstellern als aus Indien kommend, wo sie längst in Gebrauch war,

---

[1]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876, S. 46 u. 66.

[2]) Prof. Peter Kalms Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748—1749. Göttingen 1754. Bd. 3, S. 135.

[3]) Joh. David Schöpf, *Materia medica Americana potissimum regni vegetabilis*. Erlangae 1787.

[4]) Gualtherus Ryff, Neu groß Destillirbuch. 1556, fol. 188.

[5]) Euonymus Philiatrus, Ein köstlicher Schatz. Zürich 1555, fol. 222.

[6]) Joh. Ferd. Hertodt, *Crocologia*. Dissertatio. Jenae 1671.

[7]) Annales de Chimie 80 (1811), 185. — Trommsdorffs Journ. der Pharm. 21 I. (1812), 206.

[8]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 6 (1822), 65. — Berliner Jahrbuch f. Pharm. 24 (1822), I. 160.

erwähnt worden. Im Abendlande wurde sie im Anfange des 8. Jahrhunderts bekannt[1]). Seitdem ist Zedoaria unter den Gewürzen[2]) und in den Formeln von Arzneibüchern[3]), sowie von Reisenden unter verschiedenen Namen[4]) oftmals genannt.

Im Mittelalter scheint Zedoariawurzel hauptsächlich von der Malabarküste aus in den Handel gekommen zu sein[5]).

Das destillierte Zedoariaöl ist zuerst in der Berliner Taxe vom Jahre 1574[6]) und in denen der Städte Worms und Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 sowie im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 genannt. Spätere Ermittelungen über die Ausbeute der Wurzel an ätherischem Öl und über dessen Eigenschaften sind von Caspar Neumann[7]), von Dehne[8]) und von E. F. Geoffroy[9]) gemacht worden.

Galgantöl.

Galgantwurzel ist in China wohl schon im Altertum benutzt und bereits in der *Ayur-Vedas* Susrutas[10]) sowie von Plutarch[11])

---

[1]) Niccolò de Conti. In Kunstmanns Kenntnis Indiens im 15. Jahrhundert. München 1863, S. 48. — Odoardo Barbosa, *Delle navigationi et viaggi.* Venetia 1554, p. 413 u. 417. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 2, S. 421.

[2]) Guérard, *Polyptique de l'abbé* Irminon II, *Statuta antiqua abbatiae* St. Petri Corbeinensis. Paris 1844. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels. 1879. Bd. 1, S. 104.

[3]) I. G. Eckhart, *Commentarii de rebus Franciae orientalis et episcopatus Wirceburgensis.* Wirceburgi 1729. Tom. II, p. 980. — F. A. Reuss, Walafridi Strabi *Hortulus.* Wirceburgi 1834, p. 73.

[4]) Zituar. Zodear. Zitewar. Citowart. Citoal. Cytoal. Zerumbet.

[5]) Kunstmanns Kenntniss Indiens im 15. Jahrhundert. 1863, S. 48. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876, S. 15.

[6]) *Estimatio materiae medicae . . . in gratiam et usum publicum civitatum Marchiae Brandenburgensis.* Autore Matthaeo Flacco. Berolini 1574.

[7]) J. I. Göttlings Almanach für Scheidekünstler 1785, 118.

[8]) Lorenz Crells Chemisches Journal 3 (1779), 20.

[9]) E. F. Geoffroy, *Tractatus de materia medica.* Paris 1757. Vol. 3, p. 265.

[10]) Seite 17, Note 1.

[11]) Plutarchi *Moralia. Isis et Osiris.* Galgant ist unter den von den Ägyptern des Altertums gebrauchten Räuchermitteln genannt. Nach Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie, Bd. II, S. 1070, beruht diese Angabe auf einer falschen Übersetzung des Wortes κύπερος in Bährs deutscher Ausgabe der Moralia. Tschirch glaubt nicht, daß man den *Cyperus babylonicus* der späteren Griechen auf Galgant beziehen kann.

erwähnt worden. Bei den arabischen Ärzten fand sie auch arzneiliche Verwendung und wurde wesentlich wohl dadurch im Abendlande bekannt und eingeführt. Die im 9. und 10. Jahrhundert lebenden Ärzte Rhazes, Avicenna, Alkindi[1]) usw. erwähnen in ihren Schriften den Galgant als geschätztes Heilmittel, und über seine Einfuhr berichten der zu Ende des 9. Jahrhunderts in Mesopotamien lebende arabische Geograph Ibn Kurdadbąh[2]) und im Anfang des 12. Jahrhunderts der sizilianische Geograph Edrisi[3]). Auch in der Handelsschrift *„Della decima"* usw. des florentinischen Kaufmanns Pegolotti aus der ersten Hälfte des 14. Jahrhunderts ist die Galgantwurzel, und zwar in zwei Sorten, als leichte und schwere, beschrieben[4]). Marco Polo berichtet von dem Anbau der Pflanze in China und Java[5]). Auch der portugiesische Arzt Garcia da Orta in Goa beschrieb im Jahre 1563 zwei Sorten Galgantwurzeln, eine kleinere von China kommend und eine größere von Java[6]). Die erste gute Abbildung derselben wurde von Rumpf im Jahre 1754 veröffentlicht[7]).

In der deutschen Literatur ist die Wurzel mindestens seit dem 8. Jahrhundert bekannt und als arzneilich gebrauchte Droge erwähnt worden. Unter den Bestandteilen eines Rezeptes in einem arzneiwissenschaftlichen Manuskripte in der Würzburger

---

[1]) Macer Floridus, *De viribus herbarum.* Neapel 1487. Editio Choulant. 1832, Kap. 70. — Ibn Baitar, *Traité des Simples.* Editio Leclerc. Vol. 2, p. 61.

[2]) *Le livre des routes et des provinces,* par Ibn Khordadbeh, *traduite par* B. de Meynard; *en Journal asiatique,* Ser. VI, Tom. 5 (1865), p. 294.

[3]) *Géographie* d'Edrisi, *traduite* par A. Jaubert. 1836. Tom. 1, p. 51.

[4]) Francesco Balducci Pegolotti, *La pratica della mercatura scritta.* In Pagninis *Della decima e delle altre gravezze, della moneta* usw. Lisboa e Lucca. 1766, p. 296 u. 375.

[5]) Pauthier, *Le livre* de Marco Polo. 1865, p. 522 u. 561.

[6]) Garcias ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da India.* Goa 1563. *Colloquio* 24. — Während jetzt nur noch die kleinere Wurzel *Radix galangae minoris* von *Alpinia officinarum* Hance in Gebrauch und in den Handel kommt, war früher auch die weniger aromatische *Radix galangae majoris* von *Alpinia Galanga* Willd. gangbar. Diese kam hauptsächlich von Java. Siehe auch: Daniel Hanbury, *Science papers.* 1876, p. 370.

[7]) G. E. Rumphius, *Herbarium amboinense* usw. Amstelodami 1741—1754. Vol. 5, Tab. 63.

Universitätsbibliothek aus dem 8. Jahrhundert[1]) ist auch Galgantwurzel genannt. Der um die Mitte des 9. Jahrhunderts lebende Bischof Salomo III. von Konstanz erwähnte in einem Formelbuche ebenfalls Galgant[2]); auch ist die Wurzel von dem im 12. Jahrhundert lebenden salernischen Gelehrten Matthäus Platearius[3]) und von der Äbtissin Hildegard in Bingen[4]) als Arzneimittel gepriesen worden.

Im *Dispensatorium Noricum* fand Galgant Aufnahme. Das ätherische Öl scheint aber erst später destilliert worden zu sein.

Ingweröl.

Die Ingwerwurzel scheint schon bei den Chinesen und Indern als Gewürz gebraucht worden zu sein. In chinesischen Arzneibüchern, in der *Ayur-Vedas* Susrutas, sowie in der Sanskritliteratur[5]) und später im Talmud ist Ingwer mehrfach erwähnt worden. Die Griechen und Römer[6]) erhielten ihn auf dem Handelswege durch das Rote Meer und nahmen deshalb Arabien als das Herkunftsland der Wurzeln an. Im 3. Jahrhundert zählte man indessen den Ingwer schon zu den durch das Rote Meer über Alexandrien kommenden indischen Produkten[7]). Bei den Römern wurde der Ingwer bald ein beliebtes Gewürz[8]). In

---

[1]) Würzburger Universitätsbibliothek *Manuscriptes* Mp. th. fol. 146. — Abgedruckt in F. A. Reuss, Walafridi Strabi *Hortulus*. Wirceburgi 1834, p. 37. D. G. ab Eckhart, *Commentarii de rebus Franciae orientalis et episcopatus Wirceburgensis*. Wirceburgi 1729. Vol. 2, p. 980, *Glossae Theotiscae*.

[2]) Dümmler, Formelbuch des Bischofs Salomo von Constanz. In „St. Gallische Denkmäler aus der Karolingischen Zeit". Zürich 1859, S. 37.

[3]) *„Circa instans." Liber de simplice medicina*. In Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medicin. 2. Aufl. Leipzig 1841. p. 229.

[4]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum* libri novem. In Migne, *Patrologiae Cursus completus*. Trom. 197. *Lutetia Parisiorum*. 1855, p. 1134 u. 1158.

[5]) Nach E. v. Lippmann (Chem.-Ztg. 1925, Nr. 134 u. 135) wird Ingwer in dem um 300 v. Chr. verfaßten „Arthaśâstra" des Kautilya genannt.

[6]) Dioscorides, *De Materia medica libri quinque*. Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 2, p. 300.

[7]) Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean*. 1807. Vol. 2, p. 695. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 2, S. 167.

[8]) Apicius Caelius, *De re coquinaria libri decem*. Editio Schuch. Heidelberg 1867. S. 36, 45, 68, 98, 105, 138, 139, 142, 165.

Deutschland[1]) und Frankreich[2]) scheint er im 9. Jahrhundert und in England im 10. Jahrhundert Eingang gefunden zu haben[3]). Marco Polo, Pegolotti, Barbosa und Niccolo Conti haben auf ihren Reisen in den Küstenländern und Inseln des südwestlichen Asiens größere Klarheit über die Herkunft des Ingwers gewonnen[4]). Schon im 13. Jahrhundert kam der Ingwer entweder frisch *(zenzeri verdi)*, in Zucker eingemacht *(giengiaro confetto)* oder getrocknet in den Handel, und Alexandrien galt den Abendländern lange als der bevorzugte Markt für den Einkauf dieser Delikatesse[5]).

Unter den zollpflichtigen Handelsartikeln findet sich der Ingwer im Mittelalter oftmals erwähnt, so im Jahre 1173 in Acre in Palästina[6]), im Jahre 1221 in Barcelona[7]), 1228 in Marseille[8]) und 1296 in Paris[9]). Auch in einem sehr alten, allerdings apokryphen deutschen Arzneibuche aus dem 12. Jahrhundert befindet sich in verschiedenen Vorschriften schon Ingwer[10]).

---

[1]) Cless, Landes- und Kulturgeschichte von Württemberg. 1807. Bd. 2, S. 260. — In der Vorschrift eines in der Würzburger Bibliothek befindlichen (Mp. th. f. 146) Kodex aus dem 8. Jahrhundert ist neben Zimt, Costus, Nelken, Pfeffer und Gentian auch Ingwer angegeben. Der Titel des als Manuskript vorhandenen Kodex ist: J. G. ab Eckhardt, *Commentarii de rebus Franciae orientalis et episcopatus Wirceburgensis, Glossae Theotiscae.* — Die betreffende Vorschrift ist auch abgedruckt in der Schrift von F. A. Reuss, Walafridi Strabi *Hortulus.* Wirceburgi. 1834, S. 73.

[2]) W. Heydt, Levantehandel im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 103, Note 3.

[3]) *Pharmacographia.* p. 635. — Rogers, *History of Agriculture and Prices in England.* 1866. Vol. 1, p. 629.

[4]) *Le livre de* Marco Polo, *publié* par Pauthier. 1865. Vol. 2, p. 381, 488. — Pegolotti, in Pagninis *Della decima e delle altre gravezze, della moneta e della mercatura de' Fiorentini fino al secolo* XVI. Lisboa e Lucca 1766, p. 360. — Od. Barbosa. Editio Ramusio, *Delle navigationi et viaggi.* Venetiae 1554, p. 311 und 323. — Niccolò Conti, *India in the 15. century.* Edition Major, London 1857. — Kunstmann, Kenntnis Indiens im 15. Jahrhundert. München 1863.

[5]) Pegolotti, Editio Pagnini. *Della decima* usw. S. 298 und 317.

[6]) *Recueil des Historiens des Croisades.* Lois 1843. Tom. 2, p. 176.

[7]) Capmany, *Memorias historicas sobre la Marina Commercio y Artes de la Ciudad de Barcelona.* Madrid 1779. Vol. 2, p. 3.

[8]) Méry et Guindon, *Histoire des Actes de la Municipalité de Marseille.* 1841. Tom. 1, p. 372.

[9]) *Revue archéologique.* Paris 1852. Tom. 9, p. 213.

[10]) Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. und 13. Jahrhundert; in Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften 42 (1863), 124, 138, 159. — Haeser, Geschichte der Medizin. 1875. Bd. 1, S. 663.

Nach Westindien und Mexiko wurde der Ingwer durch die Spanier um die Mitte des 16. Jahrhunderts verpflanzt[1]), und schon im Jahre 1547 wurde Ingwer von Jamaika[2]), im Jahre 1585 von St. Domingo und im Jahre 1654 von Barbados nach Spanien verschifft[3]).

Die erste Erwähnung des destillierten Ingweröls findet sich in einer Spezereitaxe der Stadt Kopenhagen vom Jahre 1672. Die Ausbeute der Wurzel an ätherischem Öl bei der Destillation scheint zuerst im Laufe des 18. Jahrhunderts von Caspar Neumann[4]), J. A. Gesner[5]), E. F. Geoffroy[6]) und Friedrich Cartheuser[7]) ermittelt worden zu sein.

Die erste gute Abbildung des *Zingiber officinale* Roscoe hat H. A. Van Rheede um das Jahr 1670 veröffentlicht[8]).

Cardamomenöl.

Die Kapselfrüchte verschiedener, auf den Inseln des ostindischen Archipels einheimischer *Elettaria*- und *Amomum*-Arten *(Familie der Zingiberaceae)*, die Cardamomen, scheinen schon im Altertum in Verkehr und Gebrauch gekommen zu sein. Cardamomen sind bereits in der *Ayur-Vedas* von Susrutas[9]) unter dem Namen *Ela* erwähnt, und die Ägypter brauchten nach Plutarchs[10]) Angabe zu Räucherungen im Religionskultus unter anderen Gewürzen auch Cardamomen.

---

[1]) Monardes, *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias occidentales que sirven en medicina.* Sevilla 1574, p. 99. — Editio Clusius. Antverpiae 1593, pag. 309.

[2]) Renny, *History of Jamaica.* London 1807, p. 154.

[3]) *Calendar of State Papers. Colonial series* 1574—1660. London 1860, p. 4.

[4]) *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749. Vol. 2, p. 638.

[5]) Joh. Alb. Gesneri *Dissertatio de Zingibere.* Altdorf 1723, p. 18.

[6]) *Tractatus de materia medica.* Paris 1757. Vol. 2, p. 265.

[7]) *Elementa Chymiae dogmatico-experimentalis una cum synopsi Materiae medicae selectioris.* Halae 1736. Vol. 2, p. 62.

[8]) *Hortus indicus malabaricus.* Amstelodami 1678—1708. Vol. 2, p. 24, Tab. 12.

[9]) Siehe S. 17, Note 1.

[10]) Plutarchi *Moralia. Isis et Osiris.*

Spätere Schriftsteller gebrauchten für Cardamom die synonymen Bezeichnungen *Amomis, Amomum* und *Card-amomum*[1]). Trotz der Anzahl der aus dem südlichen Ostindien von alters her in den Handel gebrachten Gewürze läßt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen, daß diese Bezeichnungen nur dem Cardamom gegolten haben. Dioscorides[2]), Theophrast[3]), Plinius[4]), Scribonius Largus und Alex. Trallianus[5]) erwähnen stets gemeinschaftlich Cardamom und Amom, meistens neben Pfeffer, Nelken und Muskatnuß. Auch zur Zeit des größten römischen Luxus während des 3. und 4. Jahrhunderts war Cardamom eins der bevorzugten Gewürze[6]). Der arabische Reisende Masudi[7]) bezeichnete um das Jahr 912 Cardamom, Cubeben, Muskatnuß, Nelken, Campher, Sandelholz und Aloeholz als hinterindische Produkte. Der sizilianische Geograph Edrisi[8]) machte in der Mitte des 12. Jahrhunderts einen Unterschied zwischen Ceylon- und China-Cardamom, auch erwähnte er, sowie Barbosa[9]) und Pegolotti[10]), daß die Spezereien zu jener Zeit über Aden und Alexandrien

---

[1]) Diese Identifizierung der Namen bestand bis zum Ende des 18. Jahrhunderts fort; so ist z. B. Cardamom in Murrays *„Apparatus Medicamentorum“* (Göttingen 1790) und in ähnlichen Werken jener Zeit noch unter der Bezeichnung *Amomum Cardamomum* aufgenommen.

[2]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. Leipzig 1829. Vol. 1, p. 14.

[3]) Theophrasti Eresii *opera, quae supersunt omnia. Historia plantarum.* Editio Wimmer. Parisiis 1866, p. 147.

[4]) Plinii *Naturalia historiae libri.* Lib. XII. 28, 29. — Editio Littré. Paris 1877, Vol. 1, p. 482, 483.

[5]) Alexandri Tralliani *medici libri* XII. Basiliae 1556. Editio Puschmann. 1878. Vol. 2, p. 354.

[6]) Apicius Caelius, *De re coquinaria libri* X. Editio Schuch. Heidelberg 1867, p. 36, 45, 64, 98, 105, 139, 142, 165. — Hieronymi *Opera omnia.* Editio Migne *Patrologiae cursus completus.* Vol. 2, p. 297.

[7]) Ali el-Masudi, *Prairies d'Or.* Editio Meynard u. Courteille. Paris 1861—1877. Vol. I, p. 341.

[8]) *Géographie* d'Edrisi, *traduite par* Amédée Jaubert. 1836—1840. Vol. 1, p. 51, 341.

[9]) Libro di Odoardo Barbosa. In Ramusios *„Delle navigationi et viaggi“.* Venetia 1554, fol. 413—417. — Editio *Hakluyt Society* in London: *Description of the Coasts of East Africa and Malabar.* 1866, p. 59, 64, 147, 154.

[10]) Francesco Balducci Pegolotti, *La pratica della mercatura.* In Pagninis *Della decima e delle altre gravezze, della moneta e della mercatura de' Fiorentini fino al seculo* XVI. Lisboa e Lucca 1766, p. 57.

und, als das Königreich Jerusalem bestand, auch über Accon[1]) in den abendländischen Handel gelangten.

Man kannte damals schon wildwachsende und kultivierte Cardamomen[2]), Garcia da Orta[3]) unterschied einen weniger aromatischen größeren Cardamom von Ceylon von einer kleineren gewürzreicheren Sorte; auch zur Zeit des Valerius Cordus wurde der malabarische *Cardamomum minus* dem als minderwertiger geltenden größeren Cardamom vorgezogen[4]).

Die ersten zutreffenden Abbildungen der *Elettaria cardamomum* wurden von dem Statthalter der Holländisch-Ostindischen Kompanie auf der Malabarküste Henry van Rheede[5]) und von dem aus Hanau gebürtigen, auf Amboina lebenden Kaufmann und Botaniker Georg Eberhard Rumpf[6]) veröffentlicht.

Das ätherische Cardamomenöl war schon um das Jahr 1540 von Valerius Cordus[7]) destilliert worden. Die Ausbeute des Samens an Öl wurde von Caspar Neumann[8]), von C. Ph. Martius[9]), von Joh. Friedr. Cartheuser und von J. R. Spielmann[10]) ermittelt.

---

[1]) Beugnot, *Assies de Jérusalem.* Paris. Vol. 2, p. 175.

[2]) Pegolotti, *Cardamomi salvatichi, domestici.* pag. 211 u. 296 in der in Note 10 auf S. 122 genannten Schrift.

[3]) Garcias ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da India, e assai dalguas frutas achadas nella ande se tratam.* 1563. Bearbeitet von Carolus Clusius im Jahre 1567 unter dem Titel: *Aromatum et Simplicium aliquot medicamentorum apud Indos nascentium historia: primum quidem Lusitanica lingua διαλογικῶς conscripta,* a D. Garcia ab Horto, Proregis Indiae Medico: *Deinde latino illustrata* a Carolo Clusio Atrebate. Antverpiae, pag. 98. Die portugiesische Originalausgabe wurde im Jahre 1872 von F. A. von Varnhagen im Neuabdruck herausgegeben. In dieser pag. 51, 6.

[4]) Valerius Cordus, *Dispensatorium Noricum.* Editio Paris, p. 40, 76, 77, 115, 157, 158.

[5]) Van Rheede, *Hortus indicus malabaricus, cum notis et commentariis* Johanni Commelini. Amstelodami 1678—1703. Vol. XI (1692), Tab. 4—5: *Elettari.*

[6]) Rumphius, *Herbarium Amboinense (Het Amboinische Kruidboek).* Editio Johanni Burmanni. Amstelod. 1741—1755. Vol. 5, S. 152 u. Tafel 65. *Amomum Cardamomum.* (Dieses Werk war von Georg Eberhard Rumpf schon im Jahre 1690 vollendet, wurde aber erst nach seinem Tode im Jahre 1741 veröffentlicht.)

[7]) Valer. Cordus, *De artificiosis extractionibus.* 1561, fol. 226.

[8]) Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749. Vol. 1, p. 328.

[9]) J. C. S. Schweiggers Journal für Chemie u. Physik 3 (1811), 311.

[10]) Jacob R. Spielmann, *Cardamomi historia et vindiciae.* Argentator. 1762.

Paradieskörneröl.

Die Paradieskörner wurden früher vielfach als Gewürz verwendet und waren in den Apotheken als *Grana Paradisi, Semina Cardamomi majoris* oder *Piper Melegueta* bekannt.

Paradieskörneröl wurde von Porta[1]) zu Anfang des 17. Jahrhunderts dargestellt und medizinisch verwendet.

Pfefferöl.

Der Pfeffer ist eins der frühest bekannten Gewürze, welches schon in der Sanskrit- und altindischen Literatur genannt worden ist[2]). Im vierten vorchristlichen Jahrhundert erwähnt Theophrast[3]) den Pfeffer, und Dioscorides[4]) und Plinius[5]) unterschieden schon schwarzen, weißen und langen Pfeffer und zählten den ersteren zu den wichtigsten Gewürzen ihrer Zeit. Am Ende des 1. Jahrhunderts gab es in Rom schon besondere Lagerhäuser *(horreae piperatariae)* für diese kostbare Ware. Der *Periplus* des erythräischen Meeres, ein wahrscheinlich aus dem Jahre 76 n. Chr. stammendes Warenverzeichnis aus Alexandria[6]), erwähnt als Ausfuhrplätze des Pfeffers Orte, die früher nachweislich auf der vorderindischen Westküste zwischen Mangalore und Cochin bestanden haben.

Auch im Abendlande fand der Pfeffer frühzeitig Eingang. In welcher Menge er trotz seines hohen Preises schon im Anfang des 5. Jahrhunderts Handelsware war, ergibt sich aus der Angabe, daß der weströmische Kaiser Honorius an den Westgotenkönig Alarich im Jahre 408 n. Chr. unter anderem 3000

---

[1]) Porta, *De Destillatione.* Romae 1608. Lib. IV, c. 4.

[2]) Vgl. auch: *Pepper, a note on its history,* Perfum. Record 7 (1916), 48.

[3]) Theophrasti Eresii *opera quae supersunt omnia.* IX. 20. — Editio Wimmer. Vol. 1, p. 162; Vol. 2, p. 476.

[4]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 298.

[5]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, 14. — Editio Littré. Vol. 1, p. 478.

[6]) Fabricius, Der Periplus des Erythräischen Meeres von einem Unbekannten. Griechisch und Deutsch. Leipzig 1883, S. 188. — Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean.* London 1807. Vol. 2, p. 458 u. 754.

Pfund Pfeffer als Tribut bei der Belagerung Roms zahlte[1]). Der Pfeffer behielt bis zum späten Mittelalter hohen Wert und diente daher vielfach anstatt der Edelmetalle zur Begleichung von Tributentrichtung, als Zahlungsmittel bei Abgaben, Renten und Zöllen, als Lösegeld, zu kostbaren Geschenken und als Erbschaftsobjekt[2]). Unter den Geschenken west- und oströmischer Kaiser an Päpste stand unter den kostbaren Gewürzen der Pfeffer meistens voran. Nach einem Privileg des merovingischen Königs Chilperich II. vom Jahre 716 n. Chr. bezog das Kloster Corbie im südlichen Frankreich unter anderen Waren auch Pfeffer, Nelken, Zimt und Spica als jährliche Revenue[3]). Bonifacius, der „Apostel der Deutschen", erhielt von römischen Prälaten mehrmals Spezereien für Räucherungen, darunter auch Pfeffer, als Geschenk[4]).

Marco Polo traf um das Jahr 1290 den Pfeffer in reichlicher Menge auf den Inseln des malayischen Archipels und auf den Küstenländern Indiens an, wo er ein wichtiger Handelsartikel nach China war[5]).

Der hohe Preis und die zunehmende Nachfrage nach Pfeffer waren nicht zum geringsten ein Motiv für die Aufsuchung eines Seeweges nach Ostindien. Nachdem dies den Portugiesen unter Vasco da Gama im Jahre 1498 gelungen war, und nach der bald stattfindenden Verbreitung des Anbaues des Pfefferstrauches auf mehreren Inseln des malayischen Archipels trat mit der Zeit eine weit größere Produktion und Zufuhr und eine Preiserniedrigung, infolgedessen auch ein zunehmender Konsum des Pfeffers ein. Die Bedeutung des neuen Seeweges gegenüber der damals in höchster Blüte stehenden Handelsrepublik Venedig wurde besonders wahrnehmbar, als portugiesische Schiffe mit Pfeffer beladen

---

[1]) Zosimi *Comitis et exadvocati fisci Historiae novae libri septem.* Basiliae. Lib. V, cap. 41. — Gregorovius, Geschichte der Stadt Rom im Mittelalter. — Hodgkin, *Italy and her Invaders.* London 1880, p. 347.

[2]) Wilh. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 99; Bd. 2, S. 458 u. 754.

[3]) Pardessus, *Diplomata, chartae* usw. Paris 1849. Tom. 2, p. 309. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 99.

[4]) Jaffé, *Bibliotheca rerum germanicarum.* Berlin 1866. Vol. 3, p. 156, 157, 199, 218 und 231.

[5]) W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 634.

im Jahre 1504 auf der Themse in London und am 21. Januar 1522 im Hafen von Antwerpen einliefen. Trotz der Bemühungen der venetianischen Handelsfürsten[1]) wurde der Pfefferhandel von jener Zeit an bis nahezu zum 18. Jahrhundert portugiesisches Monopol.

Wie hoch diese Ware im Mittelalter geschätzt wurde, bekundet die Tatsache, daß der Pfeffer als Symbol des gesamten Gewürzhandels galt; schon in Rom hießen die Gewürzkrämer *Piperarii*, und später in Frankreich *Pebriers*, und in England *Pepperers*[2]).

Das destillierte Pfefferöl dürfte bei der viel betriebenen Destillation der gangbaren Gewürze wohl schon im Mittelalter bekannt gewesen sein; zuerst erwähnt wurde es von Saladin[3]) und beschrieben von Valerius Cordus[4]) und später von Giov. Batt. Porta[5]). Eine Beschreibung der Destillation des Öles gab zuerst Winther von Andernach[6]), der um das Jahr 1550 die Öle von Pfeffer, Zimt, Nelken usw. destillierte. In den Arzneibüchern ist das Öl zuerst in der Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589, in der Apothekertaxe der Stadt Berlin vom Jahre 1574 und der von Frankfurt vom Jahre 1582 aufgezählt worden. Auch Rheede beschrieb Pfefferöl im Jahre 1688[7]).

Die ersten Untersuchungen der Bestandteile des Pfeffers wurden von Caspar Neumann[8]) und von H. D. Gaubius[9]) ausgeführt, später von Willert[10]), Oerstedt[11]) und Pelletier[12]).

---

[1]) W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 2, S. 502—527.

[2]) Ebenda Bd. 2, S. 634—640.

[3]) Saladini Asculani *Compendium aromatariorum*. Venetii 1488. Index.

[4]) Val. Cordi *Annotationes* in Pedacei Dioscoridis Anazarbei *de materia medica libros quinque*. *De artificiosis extractionibus*. Editio Gesner. Argentorati. 1561, fol. 226.

[5]) Portae *Magiae naturalis libri viginti*. *Liber de destillatione*. 1567, pag. 379. Editio 1589, p. 184.

[6]) Guintheri Andernacensi *de medicina veteri et nova*. Basil. 1571, p. 630—635.

[7]) H. A. van Rheede tot Draakestein. *Hortus indicus malabaricus*. Vol. 7, p. 14. „*Oleum ex pipere destillatum levem piperis odorem spirans, saporis parum acris*".

[8]) C. Neumann, Gründliche mit Experimenten erwiesene Chymie. Editio C. H. Kessel. 1749. Bd. 2, Abt. 4, S. 9.

[9]) Gaubii *Adversariorum varii argumenti liber unus*. 1771. Cap. 5, p. 55.

[10]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **20** II. (1811), 44.

[11]) Schweigers Journ. für Chemie und Physik **29** (1819), 80.

[12]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **6** II. (1822), 233.

Pfefferöl aus langem Pfeffer.

Der lange Pfeffer war schon im Altertum als Gewürz und Arzneimittel in Gebrauch und ist in mittelalterlichen Schriften mehrfach in Drogenverzeichnissen erwähnt[1]), ist indessen wohl niemals allgemein in Gebrauch gewesen und in neuerer Zeit mehr und mehr außer Benutzung gekommen.

Das destillierte Öl des langen Pfeffers wurde in Apothekertaxen zuerst im Jahre 1589 erwähnt und fand im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 Aufnahme. Die erste Untersuchung des langen Pfeffers unternahm Winckler[2]) im Jahre 1827.

Cubebenöl.

Der Cubebenpfeffer ist als Gewürz wahrscheinlich in China und Indien schon im Altertum[3]), als Heilmittel aber erst zur Zeit der Araber gebraucht worden[4]). Die im 9. und 10. Jahrhundert der christlichen Zeitrechnung lebenden Reisenden Kurdadbah[5]) von Mesopotamien und Masudi[6]) von Bagdad zählten die Cubeben zu den wichtigeren Gewürzen, und der im Anfange des 12. Jahrhunderts lebende sizilianische Geograph Edrisi[7]) erwähnte sie unter den über Aden eingeführten Gewürzen. Die Äbtissin Hildegard[8]) und der dänische Kanonikus Henrik

---

[1]) Macer Floridus, *De viribus herbarum una cum* Walafridi Strabonis, Othonis Cremonensis et Johannis Folcz *carminibus similis argumenti.* Editio Choulant. Lipsiae 1832, p. 114. — Simon Januensis. *Synonyma medicinae seu Clavis sanationis.* Veneti 1510. — Bonaini *Statuti inediti della città* di Pisa. 1857. Vol. 3, p. 492. — Kunstmann, Kenntnis Indiens im 15. Jahrhundert. München 1863, p. 40. — Saladini *Compendium aromatariorum,* Bononiensi 1488. Index.

[2]) Arch. der Pharm. 26 (1828), 89.

[3]) Alexandri Tralliani *Opera.* Edit. Puschmann. Vol. 2, p. 396.

[4]) Paulus Aegineta. — Editio Fr. Adams. London 1847. Vol. 3, p. 455.

[5]) Khordadbeh, *Le livre des routes et des provinces* par Barbier de Meynard im Journal asiatique 5 (1865), 294.

[6]) Meynard et de Courteille, *Prairies d'Or.* Paris 1861—1877. Tom. I, p. 367 und Tom. IV, p. 78.

[7]) Amédée Jaubert, *Géographie d'Edrisi.* 1836. Tom. 1, p. 51 und 89.

[8]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum Libri novem.* Editio Migne. *Patrologiae cursus completus.* Tom. 197 (1855), p. 1147. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 3, S. 537.

Harpestreng[1]) beschrieben die Cubeben als geschätztes Arzneimittel. Im 13. Jahrhundert waren Cubeben als Gewürz und als Arzneimittel in Europa allgemein bekannt und vielfach in Gebrauch; als solche und als zollpflichtige Droge sind sie in ärztlichen Schriften und städtischen Taxen vom 14. Jahrhundert an erwähnt worden[2]).

Später nahm die Verwendung der Cubeben als Gewürz sehr ab, und sie kamen nahezu in Vergessenheit, im Anfange des vorigen Jahrhunderts aber auf Anregung englischer Ärzte wieder in Gebrauch[3]).

Die Cubeben wurden zuerst im Jahre 1704 von G. Wedel[4]), bald darauf von Caspar Neumann[5]), im Jahre 1810 von Trommsdorff[6]), und im Jahre 1821 von Vauquelin[7]) untersucht.

Das ätherische Cubebenöl war schon Valerius Cordus[8]) vor dem Jahre 1540 bekannt; in den Taxen ist es zuerst in der der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 angegeben.

---

[1]) Harpestreng, *danske Laegebog fra det trettende Aarhundrede, foerste Gang utgivet efter et Pergamenthaandskrift.* Kioebenhaven. 1826, p. 62.

[2]) *Monumenta Gildhallae Londoniensis, Liber albus* 1, p. 230. — Capmany, *Memorias historicas sobre la Marina, Commercio y Artes de la Ciudad* de Barcelona. 1779, p. 44. — Bourquelot, *Etudes sur les voires de la Champagne. Mémoires* etc. de l'Institut. Tom. 5 (1865), p. 288. — Saladini *Compendium aromatariorum.* 1488. — Hans Folcz, Confectbuch vom Jahre 1480. In Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medicin. 1832, S. 188. — Rogers, *History of Agriculture and Prices* in England. Vol. 1, p. 627; Vol. 2, p. 544. — *Liber niger Scaccarii.* London 1771. Vol. 1, p. 478. — Val. Cordus, *Dispensatorium Noricum.* Edit. 1548, p. 76, 77 und 327. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876, 15, und „Die Frankfurter Liste" im Arch. der Pharm. **201** (1872), 441 und **211** (1877), 101.

[3]) *Dictionary of the Indian Islands.* London 1856, p. 117. — *Edinburgh Medical and Surgical Journal.* 1818. XIV, p. 32. — Mérat et de Lens, *Dictionnaire universel de materia medica.* Tom. 5 (1833), p. 331.

[4]) G. Wedel, *De cubebis.* Dissertatio. Jenae 1705.

[5]) Caspar Neumann, *Lectiones chymici de salibus alkalinofixis et de camphora.* Berlin. 1727.

[6]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **20** I. (1811), 69.

[7]) Trommsdorffs Taschenbuch für Chemiker und Pharmazeuten **1822**, 195.

[8]) Valerii Cordi *Annotationes* in Pedacei Dioscoridis *de medica materia libros quinque longe aliae quam antea sunt hac sunt evulgatae.* 1561, fol. 226.

Betelöl.

Wann und von wem Betelöl zuerst destilliert wurde, ist nicht bekannt. Jedenfalls dürfte die Darstellung des Öles durch Kemp[1]) im Jahre 1885 nicht die erste gewesen sein. Durch eine oberflächliche Untersuchung des Siambetelöles im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]) im Jahre 1887 war die Anwesenheit eines zwischen 250 und 260° siedenden Phenols festgestellt worden, dessen Reaktionen mit denen des Eugenols übereinzustimmen schienen. Eykman[3]), der im Jahre 1888 ein von ihm selbst auf Java destilliertes Betelöl untersuchte, fand darin kein Eugenol, wohl aber ein neues Phenol, dem er den Namen Chavicol beilegte. Bei einer erneuten Prüfung im Laboratorium von Schimmel & Co. stellte es sich heraus, daß Siambetelöl weder Eugenol, noch Chavicol enthält, sondern ein drittes, bis dahin noch unbekanntes, dem Eugenol isomeres Phenol, das von Bertram und Gildemeister[4]) Betelphenol genannt wurde.

Birkenrindenöl (Wintergrünöl).

Nächst dem Terpentinöl gehören das Sassafras-, das Wintergrün- und das Birkenrindenöl zu den zuerst in den Vereinigten Staaten gewonnenen ätherischen Ölen. Die Ähnlichkeit des Birkenrindenöles im Geruche und Geschmack mit dem der *Gaultheria procumbens* war schon vor dem Jahre 1818 bekannt[5]), die chemische Identität des Hauptbestandteils aber wurde erst im Jahre 1843 durch Wm. Procter jr. in Philadelphia[6]) ermittelt. Als später der Bedarf an Wintergrünöl bedeutender wurde und diese Pflanze weniger leicht und reichlich zu beschaffen war, wurde die Birkenrinde zur gemeinsamen Destillation mit Wintergrün herbeigezogen oder allein ohne

---

[1]) Dymock, Warden and Hooper, *Pharmacographia indica.* Part. VI, p. 188.

[2]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1887, 34.

[3]) Chem. Ztg. 12 (1888), 1338.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 349.

[5]) Bigelow, *American Medical Botany.* Boston 1818. Vol. 2, p. 28 und 241.

[6]) Americ. Journ. Pharm. 15 (1843), 241.

dieses dazu verwendet[1]), so daß das Wintergrünöl des Handels in neuerer Zeit meistens lediglich aus der Rinde von *Betula lenta* L. gewonnen wird.

Hopfenöl.

Der Hopfen ist schon im Mittelalter zur Aromatisierung von Gerstenbier gebraucht und in der Literatur schon vom 8. Jahrhundert an erwähnt worden[2]). Arzneiliche Anwendung haben der Hopfen und die Hopfendrüsen, das Lupulin, erst in neuerer Zeit gefunden. Das Lupulin wurde dafür im Jahre 1820 von dem Neuyorker Arzte Ives[3]) in Vorschlag gebracht.

Das ätherische Hopfenöl ist aus den Drüsen, wie es scheint im Jahre 1821, von Payen und Chevallier[4]) zuerst destilliert worden.

Sandelholzöl.

Das Sandelholz von *Santalum album* L. war wegen seines eigenartigen Geruches schon im Altertum in Indien und in China hoch geschätzt. Es war dort von den Nutzhölzern das dauerhafteste, weil es von den die meisten Holzarten zernagenden weißen Ameisen gemieden wird und diente den Buddhisten zur Anfertigung der Götzenbilder und allerhand Tempeldekorationen sowie in China und Indien bis zur Gegenwart noch zu Räucherungen im Religions- und Totenkultus.

Sandelholz ist schon in der frühesten Sanskritliteratur[5]) und wahrscheinlich auch in der chinesischen erwähnt, scheint

---

[1]) *Betula lenta* und *Gaultheria procumbens* wachsen in waldigen Berggegenden der nördlichen atlantischen Staaten der Union vielfach gemeinsam. In einem von George W. Kennedy in Pottsville, Pa., im Bande 54 (1882), pag. 49 des Americ. Journal of Pharmacy veröffentlichten Berichte über die Wintergrünölindustrie in Pennsylvanien macht dieser darauf aufmerksam, daß bei dem Einsammeln des Rohmaterials der Preis der Birkenrinde nur 1/7 von dem der Wintergrünblätter betrug, daß aber die Ausbeute an Öl von der Rinde nur 0,25 %, dagegen vom Wintergrün 0,80 % beträgt. Danach ist die Gewinnung des Öles aus der Birkenrinde mehr als doppelt so vorteilhaft, wie die aus Wintergrün.

[2]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia*. 1879, S. 551.

[3]) Sillimans Journal of Sciences and Arts 1820, 302.

[4]) Journ. de Pharmacie 8 (1822), 214 u. 533.

[5]) Wohlriechendes Sandelholz wird nach E. v. Lippmann (Chem.-Ztg. 1925, Nr. 134 u. 135) in dem „Arthaśâstra" des Kautilya 300 v. Chr. als abgabe- und zollpflichtige Ware genannt.

indessen wenig in den Produktenaustausch Indiens und Chinas mit den Völkern des Morgenlandes gelangt zu sein. Den Ägyptern indessen war das Sandelholz 17 Jahrhunderte vor der christlichen Zeitrechnung bekannt. Sie bezogen es aus den Punt oder Phun genannten Ländern zwischen dem jetzigen Golf von Aden und dem persischen Meerbusen[1]). Ob es aber weißes oder rotes Sandelholz war, wissen wir nicht[2]).

Seit der christlichen Zeitrechnung findet sich die erste Erwähnung des Sandelholzes in dem um die Mitte des 1. Jahrhunderts geschriebenen Periplus des roten Meeres[3]) und im 5. Jahrhundert in den Schriften des Kosmas Indikopleustes[4]). Von der Zeit an ist das Holz von einer Anzahl von Schriftstellern und Reisenden beschrieben worden, so im 9. Jahrhundert von Avicenna[5]), im 10. Jahrhundert von Serapion[6]) und von Masudi[7]), im 11. Jahrhundert von Constantinus Africanus in Salerno[8]) und im 13. Jahrhundert von Marco Polo[9]). Saladin von Ascoli[10]) beschrieb im 15. Jahrhundert

---

[1]) Dümichen, Die Flotte einer ägyptischen Königin. Leipzig 1868. — Dümichen, Historische Inschriften. 1869. — Dümichen, Aegypten. 1880, S. 100. In Onckens Allgem. Weltgeschichte. — Lieblein, Handel und Schiffahrt auf dem roten Meere in alten Zeiten. Christiania 1886, S. 21 und 31. — Quatremère, *Mémoires géographiques et historiques sur l'Egypte.* 1811. Vol. 2, p. 366—375.

[2]) Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie Bd. II, S. 961.

[3]) *Periplus maris Erythraei.* Editio Fabricius. Leipzig 1883, S. 75. — Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean.* London 1807. Vol. 2, p. 378.

[4]) *Christiana topographia,* in Mignes *Patrologiae cursus completus. Series graeca.* Vol. 88, p. 574 u. 446. — Lassen, Indische Altertumskunde. Bd. 3, S. 40. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 2, S. 388.

[5]) Avicennae *libri in re medica omnes; latine redditi* ab I. Paulo Mongio et I. Costaeo *recogniti.* 2. Vol. Venetis 1564. „*Canon medicinae*" Lib. II. *tractat.* II, cap. 656.

[6]) *Liber* Serapionis *aggregatus in medicinis simplicibus.* Mediolani 1473.

[7]) Ali el Masudi, *Les Prairies d'Or, texte et traduite par* Meynard et P. de Courteille. 9 Vol. (im arabischen Urtexte beendigt im Jahre 984). Paris 1861—1877. Vol. 1, p. 222.

[8]) Constantini Africani *Opera omnia.* Basiliae 1536. *Liber de gradibus,* p. 369.

[9]) Pauthier, *Le livre de* Marco Polo. Paris 1865. Tom. 2, p. 580.

[10]) *Compendium aromatariorum* Saladini *principis tarenti dignissimi medici diligenter correctum et emendatum.* 1488.

weißes, gelbes und rotes[1]) Sandelholz; dasselbe geschah um das Jahr 1511 von Barbosa[2]), der noch angab, daß das weiße und das gelbe Holz von der Malabarküste kämen und zehnmal so teuer seien als das rote. Rumpf[3]) gab im Jahre 1741 die erste gute Abbildung des Baumes.

In mittelalterlichen Schriften und den späteren Destillierbüchern ist Sandelholz selten berücksichtigt worden, weil das ätherische Öl erst in neuerer Zeit in Gebrauch gekommen ist und arzneiliche Anwendung gefunden hat. Seine Destillation ist von Saladin[4]), von Conrad Gesner[5]) und von Friedrich Hoffmann[6]) ausgeführt worden. Caspar Neumann und Dehne[7]) ermittelten die Ausbeute an Öl und P. Chapoteaut[8]) untersuchte es zuerst.

Auf Ceylon soll destilliertes Sandelholzöl schon im 9. Jahrhundert zur Einbalsamierung der Leichen der dortigen Fürsten gebraucht worden sein[9]).

Sternanisöl.

Wegen ihrer eigenartig gestalteten, aromatischen Früchte sind die Sternanisbäume wohl von alters her bekannt gewesen

---

[1]) Vielleicht schon vor der Zeit des Mittelalters wurde das Holz des im südlichen Ostindien und den Philippinen einheimischen, der Familie der *Leguminosae* angehörenden Baumes *Pterocarpus santalinus* L. seines roten Farbstoffes halber gebraucht. Da es aus denselben Ländern wie das wohlriechende Sandelholz kam, scheint es anfangs mit diesem für verwandt gehalten und daher ebenfalls als Sandelholz bezeichnet worden zu sein. Dieser Irrtum und die gleiche Benennung sind geblieben und die beiden ganz verschiedenartigen Hölzer sind von manchem Schriftsteller ungenügend auseinandergehalten und oftmals zusammen gruppiert worden, so z. B. noch in der Frankfurter Liste vom Jahre 1450. Garcia da Orta bemerkte diesen Irrtum und suchte ihn, indessen erfolglos, aufzuklären (Ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da India, e assi dalgũas frutas achadas nella ande se tratam.* 1563. Varnhagens Abdruck 1872, S. 188. — Editio Carolus Clusius 1539, p. 68.)

[2]) Ramusio, *Delle navigationi et viaggi.* Venetia 1554, fol. 357, 6.

[3]) Rumphii *Herbarium Amboinense.* Amstelodami 1741. Vol. 2, p. 42.

[4]) *Compendium aromatariorum* Saladini. 1488, fol. 349.

[5]) Ein köstlicher Schatz Euonymi Philiatri. 1555, pag. 246.

[6]) Frederici Hoffmannii *Observatorium physico-chemicarum selectiorum.* Halae 1722. Lib. III. Observ. I, p. 69.

[7]) Crells Chemisches Journal 3 (1780), 18.

[8]) Bull. Soc. Chim. II. 37 (1882), 303.

[9]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia.* II. Edit., 599.

und berücksichtigt worden. In der chinesischen Literatur scheint über ihre Nutzanwendung wenig angeführt zu sein. Unter der Dynastie der Sung, zwischen den Jahren 970 bis 1127 n. Chr., hatten mehrere südliche Provinzen Chinas Sternanisfrüchte als Tribut zu liefern[1]. Nach Europa scheint die Frucht zum ersten Male im Jahre 1578 von den Philippinen durch den Weltumsegler Thomas Cavendish gebracht und in London in den Handel gelangt zu sein. Dort lernte sie im Jahre 1589 der Professor Carolus Clusius von Leyden kennen und beschrieb sie unter dem Namen *Anisum philippinarum insularum*[2]. Nach einer Angabe Redis soll Sternanis allerdings schon um die Mitte des 16. Jahrhunderts unter dem Namen *Foeniculum sinense* im italienischen Drogenhandel bekannt gewesen[3] zu sein, ist aber wohl erst um die Mitte des 17. Jahrhunderts benutzt worden.

Das ätherische Sternanisöl ist schon im Laufe des 18. Jahrhunderts destilliert worden, hat aber erst im 19. größere Verwendung gefunden. Der Sternanis wurde auf seine Bestandteile und seinen Gehalt an ätherischem Öle nahezu gleichzeitig von Caspar Neumann und Friedr. Cartheuser[4], später im Jahre 1818 von W. Meissner[5] untersucht.

Ylang-Ylangöl.

Ylang-Ylangöl wird erst seit dem Anfang der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts auf der Philippinen-Insel Luzon gewonnen. Der erste, der sich mit der Darstellung des Öles befaßte, war der deutsche Apotheker F. Steck[6] in Manila, der Onkel von Pablo Sartorius, dessen Namen eine bekannte

---

[1] Bretschneider, *Study and value of Chinese botanical works.* Foochow 1870, p. 14.

[2] Clusii *Rariorum plantarum historia.* Antwerp. 1601, p. 202.

[3] Redi, *Experienze naturali.* Firenze 1671, p. 119. *Tavola* 2. — Lateinische Ausgabe: Redi, *Experimenta circa res diversas naturales, speciatim illas, quae ex India adferuntur.* Amstelodami 1675, p. 172.

[4] F. A. Cartheuser, *Elementa chymiae-medicae dogmatico-experimentalis; una cum synopsi materiae medicae selectioris.* Halae 1736. Vol. 2, p. 327.

[5] Chemische Untersuchung des Sternanis. Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker auf das Jahr 1818 und 1819, 1.

[6] Pharm. Zentralh. 9 (1868), 46.

Spezialfirma für Ylang-Ylangöl lange Zeit getragen hat. Zu den ersten bedeutenderen Destillateuren der damaligen Zeit gehörten J. Witte und v. Westernhagen.

In Europa hat besonders der Apotheker F. Rigand[1]) in Paris zur Verbreitung des Öles beigetragen. Es wurde aber erst in weiteren Kreisen bekannt durch die Pariser Welt-Ausstellung im Jahre 1878, auf der das Öl durch Oskar Reymann und Adolf Rönsch aus Manila ausgestellt wurde.

Macis- und Muskatnußöl.

Die alte Literatur enthält keine bestimmte Kunde über die Kenntnis oder den Gebrauch der Muskatnüsse im Altertum. Auf Macis deutende Angaben in älteren Schriften, wie in denen von Plautus, Scribonius Largus, Dioscorides, Plinius, Galen usw., können auch ebensowohl auf die aromatische Rinde des ostindischen Baumes *Ailanthus malabarica* DC.[2]) bezogen werden. Die Früchte sind im Abendlande wahrscheinlich erst durch arabische Ärzte eingeführt worden[3]).

Um das Jahr 1180 sind Muskatnüsse unter den in Accon, dem Hafen des südlichen Syriens, eingeführten indischen Spezereien[4]) angeführt, und im Jahre 1158 befanden sich *„nuces muscatarum"* aus Alexandrien im Handel von Genua[5]). Sie scheinen damals als geschätztes Räuchermittel gebraucht worden zu sein[6]). Von der Zeit an wurden die Muskatnüsse auf allen größeren Warenmärkten bekannt und kamen schnell als eins der kostbarsten Gewürze und Spezereien in Gebrauch. Ihre wirkliche Herkunft scheint aber erst im Anfange des 16. Jahrhunderts durch die Reisenden Lodovico Barthema und Pigafetta[7]) bekannt geworden zu sein.

---

[1]) Pharm. Zentralh. 7 (1866), 478.

[2]) Acosta, *Tractato de las drogas y medicinas de las Indias orientales.* Burgos 1578, p. 40. — Mérat et De Leus, *Dict. de Materia medica.* 1832. Vol. 4, p. 173.

[3]) Vgl. auch Nutmeg and Mace. A note on their History. Perfum. Record 7 (1916), 76.

[4]) *Recueil des Historiens des Croisades.* Lois. 1843, S. 173. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 2, S. 624.

[5]) *Historia Patriae monument.* Chartae II. Torino 1853, fol. 514.

[6]) Petrus de Ebulo, *Carmen da motibus siculis.* Basiliae 1746, p. 23.

[7]) Ramusio, *Delle navigationi et viaggi.* Venetia 1554, fol. 183 u. fol. 389 b.

Zu dieser Zeit machten die Portugiesen bei der Besitznahme der Gewürzinseln die Muskatnüsse mit den anderen dort einheimischen Gewürzen zum Handelsmonopol. Als ein Jahrhundert später, im Jahre 1605, die Portugiesen von den Holländern vertrieben wurden, suchten diese die Produktion und den Handel auf wenige Inseln, besonders auf Banda und Amboina, zu beschränken und vernichteten zu diesem Zwecke auf den bisher ertragreichsten Inseln die Muskat- und andere gewürztragende Bäume und Sträucher und verboten deren Verpflanzung und Kultur[1]. Dieses Verbot wurde erst im Jahre 1863 aufgehoben. Im Jahre 1769 gelang es den Franzosen, den Muskatnußbaum nach Mauritius zu verpflanzen, und im Anfang des vorigen Jahrhunderts begannen die Engländer seine Kultur in Benkulen (Sumatra) und Penang.

Die Muskatnüsse und Macis gehörten bis zur neueren Zeit zu den teuersten Gewürzen und sind erst nach Einführung der Kultur der Bäume in holländischen, englischen und französischen Kolonien in reichlicher Menge produziert und damit auch billiger geworden.

Das destillierte Muskatnuß- und Macisöl war den Verfassern der um und nach der Mitte des 16. Jahrhunderts erschienenen Destillierbücher wohl bekannt. Valer. Cordus[2], Walter Ryff[3], Conrad Gesner[4], Porta[5], Winther[6] und andere haben die Öle mehrfach erwähnt.

Das destillierte Macis- und das Muskatnußöl sind in den Apothekertaxen zuerst in der von Berlin vom Jahre 1574 und von Frankfurt und Worms vom Jahre 1582 und in der Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden.

---

[1] Hasskarl, Neuer Schlüssel zu Rumpfs *Herbarium amboinense*. Halle 1866. Vol. 2, p. 17.

[2] Valer. Cordi *Annotationes* in Pedanii Dioscoridis *de Materia medica libri* V. *De artificiosis extractionibus liber*. 1540, fol. 226.

[3] Gualtherius Ryff. New gross Destillirbuch. Editio Frankfurt am Main 1556, fol. 181. 1888.

[4] Euonymi Philiatri Ein köstlicher Schatz etc. 1555, S. 215.

[5] Portae *Magiae naturalis libri* 20. *Liber de destillatione*. Pars 1, p. 378.

[6] Guintheri Andernacei *de medicina veteri et nova*. Basiliae 1571, p. 630—635.

Die ersten Untersuchungen dieser Öle wurden von Caspar Neumann[1]), Conrad Mich. Valentini[2]) und Bonastre[3]) gemacht.

Campheröl.

Campher ist in China schon im Altertum gewonnen und benutzt worden. Seine erste urkundliche Erwähnung scheint sich in dem um 300 v. Chr. verfaßten Arthaśâstra des Kautilya[4]) zu befinden. Später ist er in Schriften des arabischen Fürsten Imru-l-Kais aus dem 6. Jahrhundert unserer Zeitrechnung[5]), sowie im Koran selbst aufgeführt, nach welchem Campher als ein Kühlungsmittel der Getränke der Seligen im Paradiese gilt[6]). Aetius von Amida erwähnt im 6. Jahrhundert den Campher als Arzneimittel[7]). Bei der Plünderung des Sassaniden-Palastes des Königs Choroës II. in Madain im Jahre 636 wurde neben Moschus, Ambra, Sandelholz und anderen Spezereien des Morgenlandes auch viel Campher erbeutet[8]). Als später arabische Schiffer und Kaufleute nach Indien und China segelten, lernten sie nicht nur die Hauptstapelplätze kennen, die der Campher passierte, um vom südöstlichen Asien aus in die Mittelmeerländer zu gelangen, sondern auch seine Herkunftsstätten. So wurden die arabischen Kaufleute und Ärzte mit den verschiedenen Campherarten bekannt, die teils aus China, teils von Sumatra in den Handel kamen. Auch Marco Polo lernte im 13. Jahrhundert den Campher (Borneocampher?) auf Sumatra und Borneo kennen[9]).

---

[1]) Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis*. Züllichau 1749, Bd. 2, T. 3, S. 437.

[2]) *Macis vulgo sed perperam,* Muskatenblume *dicta.* Dissertatio. Giessen 1719.

[3]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 8 II (1824), 231.

[4]) E. von Lippmann, Chem.-Ztg. **1925**, Nr. 134 u. 135.

[5]) In Ibn Hagik al Hamdany handschriftlicher Beschreibung Arabiens, S. 170, und Flückigers Pharmacognosie, S. 159.

[6]) Le Koran, traduit par Kasimirski. Chap. 75, V. 5 u. 6.

[7]) Aetii ab Amida *medici graeci ex veteribus medicinae Tetrabiblos.* Editio Froben. Basiliae 1542, p. 926.

[8]) Weil, Geschichte der Chalifen. Mannheim 1846, S. 75.

[9]) Yule, *Book of Ser Marco Polo.* London 1891. Vol. 2, p. 185. — Pauthier, *Le livre de Marco Polo.* Paris 1865. Vol. 2, p. 577. — Masudi, *Prairies d'Or.* Editio Meynard et de Courteille. Paris 1861. Vol. 1, p. 367. — Ritters Erdkunde von Asien. 1834. Bd. 3, S. 858—881.

Hierzu ist zu bemerken, daß nach Tschirch[1]) bei den alten Schriftstellern unter Campher der Baroscampher (Borneocampher)[2]) zu verstehen gewesen sei. Erst mit Ende des 16. Jahrhunderts ersetzt der Laurineencampher den Baros- und Ngaicampher.

Die Gewinnung des Camphers in Japan ist wohl zuerst von Engelbert Kämpfer[3]) beschrieben worden. Wahrscheinlich haben die Japaner das Herstellungsverfahren von den Koreanern gelernt. Es soll zuerst in der Provinz Satsuma auf Kiuschiu eingeführt worden sein und sich später auf das übrige Kiuschiu auf Schikoku und auf andere Teile Japans ausgebreitet haben[4]). Das Alter der Campherherstellung auf Formosa ist unbekannt. Klaproth[5]), der die Insel zu Anfang des vorigen Jahrhunderts besuchte, erwähnt die Camphergewinnung als eine der bedeutendsten Industrien Formosas. Seit der Besetzung der Insel durch die Japaner nahm die Campherdestillation einen bedeudenten Aufschwung.

In der Arzneikunde war Campher, außer bei den Arabern, im 11. Jahrhundert in Italien und im 12. Jahrhundert in Deutschland in Gebrauch.

Campheröl kam zuerst nach Europa im Jahre 1884. Von Schimmel & Co wurde in ihm als Hauptbestandteil Safrol aufgefunden und im Großen daraus hergestellt.

Cassiaöl und Ceylon Zimtöl.

Die Cassiarinde Chinas und die Zimtrinde des indischen Archipels gehören zu den am längsten bekannten und gebrauchten Gewürzen; die Cassiarinde wird schon in den frühesten chinesischen Kräuter- und Arzneibüchern, etwa 2500 Jahre vor der christlichen Zeitrechnung, genannt[6]) und scheint schon 17 Jahr-

---

[1]) Handb. der Pharmakognosie, Bd. II., S. 1133.

[2]) Zur Geschichte des Borneocamphers siehe G. de Ricci, Borneo, *l'ancienne île du camphre* [Journ. d'Agriculture tropicale 3 (1903), 230]; ferner J. Giglioli, *La canfora italiana.* Roma 1908, S. 18.

[3]) E. Kämpfer, *Amoenitates exoticae.* Lemgo 1712, p. 772. (Mit Abbildung des Baumes.)

[4]) James W. Davidson, The Island of Formosa. London u. Neuyork 1903.

[5]) Klaproth, *Memoires relatifs à l'Asie.* Paris 1824.

[6]) Bretschneider, *On the study and value of Chinese botanical works, with notes on the history of plants and geographical botany from Chinese sources.* Foochow 1870.

hunderte vor dieser in Ägypten in Gebrauch gewesen zu sein[1]). Sie ist in den meisten Schriften des Altertums, so auch in der Sanskritliteratur und im alten Testament[2]) neben anderen Spezereien, erwähnt worden. Als Ursprungsland wurden teils mythische Länder, teils, wohl der üblichen Handelsstraßen wegen[3]), Arabien und Äthiopien genannt[4]). Zur Zeit der Hebräer lag der Zimthandel wesentlich in den Händen der Phönizier[5]). Die phönizischen Kaufherren scheinen die Vermutungen und irrigen Annahmen über die Heimat der gewinnbringenden Rinde in ihrem Interesse unberichtigt gelassen zu haben, so daß ihre wirkliche Herkunft Jahrhunderte lang unentschieden blieb.

Die Griechen und Römer kannten und gebrauchten Zimt; durch die Araber wurde er auch dem Abendlande zugeführt und wurde vom 8. Jahrhundert an ein wohlbekanntes, wenn auch kostbares Gewürz, welches vielfach unter den Geschenken von Fürsten unter sich oder an die Päpste genannt worden ist[6]). Während des 12. und 13. Jahrhunderts waren chinesischer und Ceylon Zimt im Levantehandel[7]) und in den Häfen des östlichen

---

[1]) Dümichen, Die Flotte einer ägyptischen Königin. Leipzig 1868. - Schumanns kritische Untersuchungen über die Zimtländer. Ergänzungsheft No. 73 zu Petermanns Mitteilungen. Gotha 1883, S. 11.

[2]) 2. Buch Mose, Kap. 30, V. 23—24. — Psalm 45, 9. — Jeremias, Kap. 6, V. 20. — Hesekiel, Kap. 27, V. 19. — Sprüche Salomonis, Kap. 7, V. 17. — Hohe Lied Salomonis, Kap. 4, V. 14. — Jesus Sirach, Kap. 24, V. 20—21. — Offenb. Joh., Kap. 18, V. 13.

[3]) Geschichtliche Einleitung S. 6.

[4]) Dümichen, Die Flotte einer ägyptischen Königin. 1868. — Dümichen, Historische Inschriften. 1869. — Dümichen, Ägypten, in Onckens Allgem. Weltgeschichte. 1880, S. 100. — Herodoti *Historiarum libri.* Lib. 1, 107 und 110. Lib. 3, 110—112. — Theophrasti *Historia plantarum.* Lib. 9, 4—5. — Arriani *Anabasis* Lib. 7, 20—21. — *Fragmenta historicorum graecorum. De mari Erythraeo* p. 97. — Dioscoridis *De medica materia libri quinque.* Lib. 1, 12—13. Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 23. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. 12, 41—43 u. 46. — *Periplus mari Erythraei.* Editio Fabricius, 1883, p. 47 u. 51. — A. H. L. Heeren, Ideen über die Politik, den Verkehr und den Handel der vornehmsten Völker der alten Welt. Göttingen 1796. Bd. 2, S. 611—613. — Meyer, Geschichte der Botanik, Bd. 2, S. 86.

[5]) S. 6—7. — Lassen, Indische Alterthumskunde. Bonn 1847. Bd. 1, S. 280.

[6]) *Liber pontificus.* Editio Duchesne. Paris 1886. Vol. 1, p. 177. — *Pardessus, Diplomata chartae* etc. Paris 1849. Vol. 2, p. 309. — Jaffé, *Bibliotheca rerum Germanicarum.* 1886. Vol. 3, p. 218.

[7]) Seite 12.

Mittelmeeres gewöhnliche Handelsartikel und vom 15. Jahrhundert an in den Apotheken gangbare Ware[1]).

Als in späterer Zeit neben dem chinesischen auch der teurere Ceylon Zimt in den Handel kam, wurden beide vielfach verwechselt, und es scheint, daß erst Garcia ab Orta im Jahre 1536 beide Rindenarten bestimmt unterschieden hat[2]). Die Angaben der Portugiesen, die auf ihrer Entdeckungsreise unter Vasco da Gama im Jahre 1498 Ceylon erreichten, erwähnen auch Zimt als ein Produkt der Insel, ohne ihn indessen für besser zu halten als den ihnen bekannten chinesischen Zimt[3]). Später war wohl der meiste auf dem Seewege über Ceylon nach den Häfen des Erythräischen und Roten Meeres gelangende Zimt chinesischer Herkunft. Der Ceylon Zimt wurde ursprünglich in den Wäldern im Innern der Insel gesammelt und war der heutigen durch Kultur veredelten und durch rationelle Schälung gewonnenen Innenrinde keineswegs gleichwertig. Diese bessere Gewinnungsweise scheint zu Ende des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein[4]). Nach der Besitznahme von Ceylon durch die Holländer im Jahre 1556 führte einer der Gouverneure die Zimtkultur mit so gutem Erfolge ein, daß die Holländer bald eine feinere Rinde als die in den Wäldern von wildwachsenden Bäumen gewonnene in solcher Güte und Menge lieferten, daß sie den gesamten europäischen Bedarf zu decken vermochten[5]). Nach der Besitzergreifung der Insel durch die Engländer im Jahre 1796 wurden der Zimtbau und -handel Monopol der Eng-

---

[1]) Fr. Bald. Pegolotti, *La practica della mercatura*. In Pagnini *Della decima e delle altre gravezze* etc. Lisboa e Lucca. 1766, p. 27, 44, 49, 64. — Joh. de Garlandia, *Dictionnaire*. Editio Schéler in *Lexigraphie latine du* 12. et 13. *siècle*, p. 28.

[2]) Garcias ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da India* etc. 1563. Editio F. A. von Varnhagen. 1872, S. 63. — Editio Clusius, *Aromatum et simplicium aliquot medicamentoriorum apud Indos nascentium historia*. Antverpiae 1593, p. 60.

[3]) Odoardo Barbosa in Ramusios *Delle navigationi et viaggi*. 1554. Editio *Hakluyt Society*, London 1866. „*East Indies*".

[4]) *Lettera* di Filippo Sassetti a Francesco I. di Medici, *Storia dei viaggiatori italiani*. Livorno 1875, p. 367.

[5]) J. A. Murray, *Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum*. 1787, Vol. 4, p. 421. — Nees von Esenbeck, *Amoenitates botanicae Bonnenses*. 1823, Fasc. 1.

lisch-Ostindischen Kompanie. Dieses Monopol währte bis zum Jahre 1833[1]). Die damit eingeführte Erhebung eines beträchtlichen Ausfuhrzolles erschwerte den Handel, und dies veranlaßte die Holländer, den Zimt auf Java und Sumatra anzubauen.

Als im Laufe des 15. Jahrhunderts die destillierten (gebrannten) Wässer zum Arzneigebrauch allgemein bereitet[2]) wurden, ist auch ohne Zweifel die Zimtrinde zur Darstellung von Zimtwasser benutzt worden. Der zu Ende des 15. Jahrhunderts lebende Kanonikus St. Amando von Doornyk scheint außer Bittermandelöl, Rautenöl und einigen anderen Ölen zuerst das Zimtöl destilliert zu haben[3]). Valerius Cordus hatte das Öl um das Jahr 1540 dargestellt[4]), und es mag damals schon in der Arzneikunde Verwendung gefunden haben, so daß es in der ersten Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* Aufnahme fand. Lonicer destillierte bald darauf die Öle der Gewürze, darunter auch Zimtöl, in einem neuen, eigenartigen Apparate[5]). In Taxen ist Zimtöl zuerst in der von Berlin vom Jahre 1574 und der von Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 aufgezählt worden. Winther von Andernach[6]) destillierte und beschrieb das Öl im Jahre 1570, und G. B. Porta im Jahre 1589[7]).

Die ersten Beobachtungen beschränkten sich beim Zimtöl wesentlich auf die sich bei längerem Stehen bildenden kristallinischen Abscheidungen. Solche wurden unter anderem beschrieben von Ludovici[8]) um das Jahr 1670 und später von Slare in England[9]), von Boerhave[10]) und Gaubius[11]) in

---

[1]) Sir James Emerson Tennent, *Ceylon, an account of the island, physical, historical and topographical.* 5th Edit. London, 1860. Vol. 2, p. 164.

[2]) Seite 41.

[3]) Seite 36.

[4]) Valerius Cordus, *De artificiosis-extractionibus liber.* Edit. Gesner. Argentator. 1561, fol. 226.

[5]) Siehe das Kapitel: Geschichte der Destillierweisen.

[6]) Guintheri Andernacei *Liber de veteri et nova medicina.* Basiliae. 1571, p. 630—635.

[7]) G. B. della Porta, *Liber de destillatione.* Romae 1563, fol. 75.

[8]) *Ephemerides medico-physicae Academiae naturalis. Curiosorum observationes* 145, p. 378.

[9]) *Philosophical Transactions of the Royal Society* of London. Vol. 3 (1686), p. 362.

[10]) Boerhave, *Elementa chemiae* usw. Lugduni Batavorum 1732. Vol. 1, p. 106. — Vol. 2, p. 114 und 121.

[11]) Gaubii *Adversariorum varii argumenti liber unus.* Leydae 1771, p. 29.

Holland. Der letztere hielt die Kristalle für Campher, Du Menil[1]) und Stockmann[2]) hielten sie für Benzoesäure, Dumas und Peligot[3]) erkannten sie im Jahre 1831 als Zimtsäure. C. Bertagnini stellte im Jahre 1852 den Zimtaldehyd rein dar[4]).

Der Gehalt der verschiedenen Cassia- und Zimtrinden an ätherischem Öle wurde von G. W. Wedel[5]) im Jahre 1707, von Friedr. Cartheuser[6]), von Caspar Neumann[7]), von Phil. F. Gmelin[8]) im Jahre 1763, von J. F. A. Göttling[9]) um das Jahr 1803 und nahezu um dieselbe Zeit von Dehne[10]) und nochmals im Jahre 1813 von Buchholz[11]) ermittelt.

Sassafrasöl.

Wie bei Birkenrindenöl[12]) bereits erwähnt wurde, dürfte nächst dem Terpentinöl das Sassafrasöl das in Nordamerika zuerst destillierte ätherische Öl sein. Durch ihr angenehmes Aroma war die Sassafraswurzelrinde unter dem Namen „*Pavame*" bei den Eingeborenen als ein von alters her beliebtes Kaumittel, als ein Zusatz zum Rauchtabak[13]), als Gewürz zur Aromatisierung erfrischender Getränke, sowie als Heilmittel allgemein im Gebrauch. Durch seinen eigenartigen Habitus soll der Sassafrasbaum schon den Spaniern bei ihrer ersten Landung auf

---

[1]) Buchners Repertor. der Pharmacie 5 (1819), 1. — Schweiggers Journal für Chemie und Physik 21 (1819), 224.

[2]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 14 (1827), 237.

[3]) Annal. Chim. et Phys. II. 57 (1834), 305. — Liebigs Annalen 14 (1835), 50.

[4]) Liebigs Annalen 85 (1853), 271.

[5]) Wedel, *De cinnamomo.* Dissertatio, Jenae 1707.

[6]) Cartheuseri *Elementa chymiae dogmatico-experimentalis.* Halae 1736. Vol. 1, p. 127; Vol. 2, p. 109 u. 187.

[7]) Neumannii *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel, Züllichau 1750. Vol. 2, pars 2, p. 20.

[8]) Philipp F. Gmelin, *De analepticis quibusdam nobilioribus et cinnamomo.* Dissertatio, Tübingen 1763.

[9]) J. F. A. Göttling, Analyse der Cassienzimtrinde. — Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1804, 1.

[10]) Neues Berl. Jahrbuch für Pharmacie 1805, 289.

[11]) Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1814, 1.

[12]) S. 129.

[13]) C. S. Rafinesque, *Medicinal Flora or Manual of the Medical Botany of the United States of North America.* 1830. Vol. 2, p. 235.

Florida unter Ponce de Leon im Jahre 1512 und demnächst unter de Soto im Jahre 1538 aufgefallen und für eine Art Zimtbaum gehalten worden sein. Jedenfalls galt der Sassafrasbaum seitdem als eine wertvolle Genuß- und Arzneipflanze[1]). In Mexiko war er schon frühzeitig als solche bekannt[2]). Noch in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts wurden Sassafras-Rinde, Blätter und Blütenknopsen in den mittleren Unionstaaten anstatt des chinesischen Tees gebraucht[3]).

In Deutschland wurden Sassafras-Holz und Rinde als neue amerikanische Droge unter dem Namen *Lignum pavanum, Lignum floridum, Lignum Xylomarathrum* (Fenchelholz) um das Jahr 1582 benutzt[4]), und im Jahre 1610 kamen junge Sprößlinge der Pflanze nach England und wurden dort kultiviert[5]). Rinde und Holz scheinen um das Jahr 1620 zuerst von Angelus Sala aus Vicenza, der während der Jahre 1610—1639 als Leibarzt des Herzogs von Mecklenburg in Schwerin lebte, destilliert worden zu sein. Dieser bemerkte auch, daß das ätherische Sassafrasöl schwerer sei als Wasser[6]). In der *Pharmacopoea medico-physica* von Schröder in Frankfurt a. M. vom Jahre 1641 befindet sich die Beschreibung der Destillation des Sassafrasöles, während die Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 das *Oleum ligni sassafras* schon unter den destillierten Ölen anführt. Auch wurde das Sassafrasöl um das Jahr 1715 von Friedrich Hoffmann in Halle destilliert und als farblos und spezifisch schwer beschrieben[7]). John Maud in England beobachtete im Jahre 1738 die Bildung von großen Kristallen von „Sassafrascampher" [8]).

---

[1]) Monardes, *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias occidentales qui sirven en medicina.* Sevilla 1574, p. 51. *Editio latina* Clusii. Antverpiae 1593, p. 355—359.

[2]) Joannis de Laet, *Americae utriusque descriptio, Novus Orbis, seu descriptionis Indiae occidentalis libri* 18 Lugduni Batav. 1633, p. 215.

[3]) J. U. Lloyd, *Historical study of Sassafras.* Pharmac. Era, (Neuyork) **20** (1898), 608.

[4]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmacie. Halle 1876, S. 30—31.

[5]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia.* 1879, p. 537.

[6]) Sala, *Opera physico-medica. Hydrelaeologia.* Rostock 1639, p. 84.

[7]) Fr. Hoffmannii, *Observationes physico-chymicae. Observatio* 1. *De oleis destillatis inque eorum destillatione observanda.* p. 13—14.

[8]) Philosophical Transactions of the Royal Society. London, 8 (1809), 243.

Die ersten Untersuchungen des Öles sind von Muschenbröck, von Caspar Neumann[1]) und von Dehne[2]), gründlichere aber erst im Jahre 1869 von E Grimaux und I. Ruotte[3]) ausgeführt worden.

Nähere und bestimmte Angaben über den arzneilichen Gebrauch der Sassafrasrinde und des Holzes scheinen in der amerikanischen Literatur zu fehlen, ebenso solche über die ersten Anfänge der Destillation des Öles. Außer den erwähnten Mitteilungen von Monardes, De Laet und anderen befindet sich eine der ersten Angaben darüber in der auf S. 101 (Note 7) genannten Liste der um das Jahr 1610 von der „Provinz Virginia" nach England eingeführten Drogen, und mehr als ein Jahrhundert später eine weitere Erwähnung von Sassafras in dem Reiseberichte des schwedischen Botanikers Peter Kalm, welcher die nord-atlantischen Teile der damaligen englischen Kolonie bis Montreal und Quebec im Jahre 1748—1749 bereist hat. Er fand den Sassafrasbaum in Pennsylvanien, New Jersey und Neuyork sehr verbreitet[4]). Kalm erwähnt auch, daß Rinde und Holz des Baumes zur Aromatisierung von Wurzelbier und von Branntwein, sowie als Heilmittel allgemein gebraucht wurden. Bei der Destillation des Branntweins wurden Rinde und Holz mit dem Branntwein gemeinsam destilliert[5]).

Schon bei den Indianern stand Sassafras als Blutreinigungsmittel in hohem Ansehen[6]). Auch die späteren Kolonisten des Landes benutzten Sassafras zur Bereitung ihrer Hausmittel.

Wann die Destillation des Öles in Amerika begonnen hat ist unbekannt, wahrscheinlich erst zu Anfang des vorigen Jahrhunderts. Denn Joh. David Schöpf, ein erfahrener Arzt und guter Beobachter, der die atlantischen Unionstaaten während der Jahre 1783 und 1784 bereiste und die weite Verbreitung der

---

[1]) Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* 1749. Vol. 2, pars 3, p. 248.

[2]) Pfaff, System der *Materia medica.* 1815. Bd. 4, S. 242.

[3]) Compt. rend. 68 (1869), 928.

[4]) Peter Kalm, Beschreibung der Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748 u. 49. Deutsche Übersetzung. Göttingen 1754. Bd. 3, S. 355.

[5]) Ebenda Bd. 2, S. 482.

[6]) C. S. Rafinesque, *Medicinal Flora or Manual of the Medical Botany of the United States of North America.* 1830. Vol. 2, p. 235.

Sassafrasbäume in seinem Reiseberichte mehrmals erwähnte, scheint von einer Destillation des Sassafras noch nicht gehört zu haben[1]).

Lorbeeröl.

Der Lorbeerbaum, *Laurus nobilis* L., hat im klassischen Altertum als Symbol des Sieges und Ruhmes hohe Bedeutung[2]), sonst aber keine andere Verwendung als die einer Schmuckpflanze gehabt. Im Mittelalter haben Rinde und Blätter arzneiliche Anwendung gefunden.

Die durch Auskochen der Lorbeeren gewonnene, aus einem Gemisch von fettem und ätherischem Öle bestehende Lorbeerbutter *(Oleum laurinum)* wurde schon im Altertum gebraucht und ist in der älteren Literatur unter den zu Salbungen und arzneilich verwendeten Artikeln[3]) und selbst unter den Spezereien[4]) erwähnt worden. Sie war in der ersten Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1543 aufgenommen.

Das ätherische Öl der Lorbeerfrüchte scheint früher arzneilich gebraucht worden zu sein und ist in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582 und in anderen aus späterer Zeit erwähnt.

Löffelkrautöl.

Das Löffelkraut galt im Mittelalter als ein Heilmittel gegen Skorbut und ist als solches in älteren Arznei- und Destillierbüchern erwähnt und von Joh. Wier[5]) in einer Schrift über Skorbut

---

[1]) Johann David Schöpf, Reise durch die mittleren und südlichen Vereinigten nordamerikanischen Staaten, nach Ost-Florida und den Bahama-Inseln in den Jahren 1783—1784. Erlangen 1788. Bd. 1, S. 415.

[2]) Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergang aus Asien nach Griechenland und Italien. 3. Aufl. 1877, S. 196—201.

[3]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 53. — Palladius, *De re rustica.* II. 7. Editio Nisard, p. 554. — Plinii *Naturalis historiae libri. Lib.* 7. — Editio Littré. Vol. 1, p. 548. — Hildegardis Abbatissae *Physica.* Editio Migne. *Patrologiae Cursus completus.* Vol. 197, 15, p. 1228.

[4]) Douët-d'Arq, *Comtes de l'Argenterie des rois de France au* XIVme *siècle.* 1851. Vol. 1, p. 207.

[5]) Joh. Wier (Piscinarius), *Medicarum observationum rararum liber.* Basiliae 1567, p. 32—34.

im Jahre 1567 abgebildet worden. Das destillierte Löffelkrautöl scheint seit der Mitte des 16. Jahrhunderts bekannt und arzneilich in Gebrauch gewesen zu sein. Dieser war indessen nur vereinzelt, denn das Öl ist in keiner Ausgabe des *Dispensatorium Noricum,* der *Pharmacopoea Augustana* und in Joh. Christ. Schröders *Pharmacopoea medico-physica* von Frankfurt a. M. angeführt worden. Später wurde es in Inventurverzeichnissen von Apotheken in Braunschweig und Dresden vom Jahre 1640 und 1683 genannt[1]) und im Anfange des 18. Jahrhunderts von Friedr. Hoffmann in Halle destilliert und beschrieben.

Senföl.

Der Senfsame war schon im Altertum bekannt und offenbar aus dem einen oder anderen Grunde geschätzt, denn er ist im neuen Testament mehrfach in symbolischem Sinne genannt worden[2]). Die erste Nutzanwendung scheint der Senfsame als Gewürz[3]) und später auch unter den äußerlich gebrauchten Arzneimitteln gefunden zu haben; als solches ist er von Theophrast[4]), Dioscorides[5]), Plinius[6]), Scribonius Largus[7]) und Alexander Trallianus erwähnt worden. In den Schriften des Columella findet sich die erste Anleitung zur Bereitung von Tafelsenf[8]). Um das Jahr 800 n. Chr. bestanden Senfpflanzungen in der Nähe von Paris[9]), und solche wurden im Capitulare Karls des Großen vom Jahre 812 angeordnet[10]). Von arabischen Anpflanzungen in

[1]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876.

[2]) Evang. Matthaei, Kap. 13, V. 31. — Evang. Lucae, Kap. 13, V. 18—19.

[3]) Mommsen, Berichte der Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig 1851, p. 1—80.

[4]) Theophrasti Eresii *opera, quae supersunt, omnia.* Editio Wimmer 1866, p. 109.

[5]) Dioscoridis *de materia medica libri quinque* in Kühn-Sprengel, *Medicorum graecorum opera quae extant.* 1829. Vol. 1, p. 52, 191 und 293.

[6]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. 19, p. 54 und Lib. 20, p. 87.

[7]) Scribonii Largi *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich. 1887. 9, p. 56.

[8]) Columellae *De re rustica et de arboribus.* Editio Nisard. 1877, p. 493.

[9]) Guérard, *Polyptique de l'abbé* Irminon. Paris 1844, p. 716.

[10]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus.* Erläutert von A. Thaer in Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Berlin 1878, 241—260.

Spanien[1]) aus scheint die Senfkultur vom 10. Jahrhundert an in Deutschland und Frankreich und von hier aus im 12. Jahrhundert auch in England[2]) Eingang gefunden zu haben.

Die erste Angabe, die auf eine Kenntnis des durch Destillation mit Wasser entstehenden destillierten Senföles schließen läßt, befindet sich in Portas Schriften[3]) und später in einer solchen von dem Pariser Apotheker Nic. le Febvre[4]), indessen scheint erst Boerhave das ätherische Senföl im Jahre 1732 dargestellt und auf seine Eigenschaften aufmerksam gemacht zu haben[5]). Den Schwefelgehalt des Öles erkannte Thibierge in Paris im Jahre 1819[6]); Jul. Fontenelle bestimmte im Jahre 1824 das schon von Boerhave und Murray[7]) beobachtete schwere spezifische Gewicht und die Wasserlöslichkeit des Senföls[8]).

Obwohl in der Praxis schon längst erkannt worden war, daß der Senfsamen kein fertig gebildetes ätherisches Öl enthält, so wiesen doch erst im Jahre 1825 Glaser[9]), 1831 Boutron und Robiquet[10]) und unabhängig davon Fauré[11]) sowie Guibourt[12]) nach, daß zur Senfölbildung Wasser notwendig sei. Kurz darauf (1833) führten Dumas und Pelouze[13]) die erste Elementaranalyse aus und entdeckten die Verbindung des Senf-

---

[1]) Dozy, *Le Calendrier de Cordue de l'année* 961. Leyde 1873.

[2]) Rogers, *History of agriculture and prices in England.* 1866, p. 223. — Pharmaceutical Journal III. 8 (1878), 852.

[3]) Portae *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* Romae 1608, p. 153.

[4]) N. le Febvre, *Traité de la Chymie.* Paris 1660, Tom. 1.

[5]) Boerhave, *Elementa chemiae, quae anniversario labore docuit in publicis privatisque scholis.* Lugduni Batavorum 1732. Editio Londini. 1732, pars 2, p. 38.

[6]) Journ. de Pharm. 5 (1819), 20, 439 und 446. — Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 4 II. (1820), 250.

[7]) J. A. Murray, *Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum.* Göttingen 1794. Vol. 2, p. 399.

[8]) Journ. de Chim. médicale 1 (1825), 130. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 15 II. (1827), 210.

[9]) Repert. f. d. Pharm. I. 22 (1825), 102.

[10]) Journ. de Pharm. II. 17 (1831), 294. — Geigers Magazin f. Pharm. und Exper. Kritik 36 (1831), 64 u. 67.

[11]) Journ. de Pharm. II. 17 (1831), 299 und 21 (1835), 464.

[12]) Journ. de Pharm. II. 17 (1831), 360.

[13]) Ann. de Chim. et Phys. II. 53 (1833), 181. — Liebigs Annalen 10 (1834), 324.

öls mit Ammoniak (Thiosinamin). Daß die Entstehung des Senföls durch ein Ferment veranlaßt wird, fanden Boutron und Fremy[1]). Sie isolierten das Myrosin durch Ausziehen des Samens mit Alkohol, und erhielten Senföl, als sie diesen Körper auf den wäßrigen Auszug des vorher mit Alkohol extrahierten Senfs einwirken ließen. Das Sinigrin (myronsaures Kali) wurde zuerst von Bussy[2]) dargestellt, der die in dieser Verbindung enthaltene Säure *„acide myronique"* nannte und alsdann in Gemeinschaft mit Robiquet[3]) die physikalischen Eigenschaften und das Verhalten des Senföls gegen Reagenzien ermittelte. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung wurde wesentlich durch Will[4]) gefördert, der gleichzeitig mit Wertheim[5]) das Senföl als Schwefelcyanallyl ansprach.

Durch die Arbeiten von Ludwig und Lange[6]) wurde die Existenz des Sinigrins bestätigt und dessen Zerfall bei der Gärung in Senföl, Zucker und saures schwefelsaures Kali festgestellt. Weitere Aufklärung der bei dieser Reaktion stattfindenden Vorgänge brachten die ausführlichen Studien von Will und Körner[7]).

Veranlaßt durch die künstliche Darstellung des Senföls aus Allyljodid und Rhodankalium durch Zinin[8]) sowie Berthelot und de Luca[9]), hatte man das Senföl als Ester der Thiocyansäure angesehen, dem jedoch, wie Oeser[10]) hervorhob, ganz andere und vom Senföl verschiedene Eigenschaften zukommen.

Die wahre Konstitution des Senföls als Ester der isomeren Isothiocyansäure wurde durch Billeter[11]), sowie durch Gerlich[12]) erkannt, die zeigten, daß sich bei der oben erwähnten, zur Synthese benutzten Reaktion zunächst Rhodanallyl oder Thio-

---

[1]) Journ. de Pharm. II. 26 (1840), 48 u. 112. — Liebigs Annalen 34 (1840), 230.
[2]) Journ. de Pharm. II. 26 (1840), 39. — Liebigs Annalen 34 (1840), 223.
[3]) Journ. de Pharm. II. 26 (1840), 110.
[4]) Liebigs Annalen 52 (1844), 1.
[5]) Liebigs Annalen 52 (1844), 54.
[6]) Zeitschr. f. Chemie und Pharm. 3 (1860), 430, 577.
[7]) Liebigs Annalen 125 (1893), 257.
[8]) Journ. f. prakt. Chem. 64 (1855), 504. — Liebigs Annalen 95 (1855), 128.
[9]) Compt. rend. 41 (1855), 21.
[10]) Liebigs Annalen 134 (1865), 7.
[11]) Berl. Berichte 8 (1875), 464 u. 820.
[12]) Berl. Berichte 8 (1875), 650. — Liebigs Annalen 178 (1875), 89.

cyanallyl bildet, und daß sich dieses beim Erhitzen in das isomere Isothiocyanallyl umlagert.

Zur Erklärung der hier vorliegenden Isomerie hatte A. W. Hofmann[1]) zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß bei den Thiocyanverbindungen der Kohlenstoff mit dem Stickstoff, bei den Isothiocyanverbindungen jedoch mit dem Schwefel direkt verbunden sei.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß auch bei der Senfölgärung aus Sinigrin zuerst Rhodanallyl entstände, führte E. Schmidt[2]) Gärungsversuche bei niedriger Temperatur aus, durch die festgestellt wurde, daß selbst bei 0° neben Spuren von Rhodanallyl direkt Senföl auftritt.

Die letzte in Bezug auf die Spaltung des Sinigrins noch bestehende Unklarheit wurde durch die Untersuchung von Gadamer[3]) beseitigt, der nachwies, daß die Formel des Sinigrins $C_{10}H_{16}NS_2KO_9$ und nicht, wie Will und Körner angenommen hatten, $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$ sei, und daß die Spaltung gerade wie bei den übrigen Glucosiden unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser vor sich gehe.

Storaxöl.

Der Storax war schon unter den Spezereien des Altertums bekannt und ist als solche von Herodot[4]), Theophrast[5]) und Dioscorides[6]) erwähnt worden. Die mittelalterliche Literatur hat Storaxarten verschiedener Herkunft gekannt, die zeitweise auch arzneiliche Anwendung fanden.

Das ätherische Öl des Storax ist von Walter Ryff[7]) von Conrad Gesner[8]) und aus dem mit *Aqua vitae* (Spiritus) angefeuchteten Harze von Porta[9]) destilliert worden.

---

[1]) Berl. Berichte 1 (1868), 28.

[2]) Berl. Berichte 10 (1877), 187.

[3]) Arch. der Pharm. 235 (1897), 44.

[4]) Herodoti *Historiarum* libri. Lib. 3, 97 u. 107.

[5]) Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergang aus Asien nach Griechenland und Italien. Berlin 1877, S. 370.

[6]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. I, p. 82; II, p. 375.

[7]) Gualtherius Ryff, New gross Destillirbuch. 1556, fol. 176.

[8]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555. Vol. 1, S. 237.

[9]) Giov. Battistae Portae *Magiae naturalis libri viginti.* 1563. *Liber de destillatione,* p. 378.

Öl aus amerikanischem Storax.

Zu den Drogen der neuen Welt, die nach der Entdeckung von Amerika in Europa Berücksichtigung fanden, gehörte auch der aromatische Balsam eines *„Ocosotl“* genannten Baumes aus Mexiko und zentralamerikanischen Ländern, welcher dem seit alters bekannten Storax *(Styrax liquidus)* aus der Levante in nahezu allen Eigenschaften ähnlich war. Wie bei diesem, so war man noch weit mehr bei den amerikanischen Balsamarten (Tolu, Peru, Copaiva usw.) lange Zeit über die Abstammung und Gewinnungsweise im unklaren und verwechselte oftmals Balsame verschiedener Herkunft.

Die ersten Beschreibungen des amerikanischen Storax finden sich unter anderem in den Werken der in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebenden Nicolas Monardes[1]), Garcia da Orta[2]) und Petrus Andr. Matthiolus[3]).

Die erste Untersuchung des amerikanischen Storax führte Bonastre[4]) aus. Er erhielt bei der Destillation eines augen-

---

[1]) Monardes, *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias occidentales qui sirven en medicina.* Sevilla 1574, p. 121—123. *Editio latina* Caroli Clusii. Antverpiae 1593, p. 44.

[2]) Garcias ab Horto, *Aromatum et simplicium aliquot medicamentorum apud Indos nascentium historia. Deinde latino sermone in epitomen contracta . . . locupletioribus ab annotatiunculis illustrata a Carolo Clusio Atrobate. Quarta Editio, castigator et aliquot locis auctior, Justus Bertramus. Antverpiae 1593. — „Advehitur Hispalim, totius, non dicam Baeticae, sed etiam Hispaniae celeberrimum emporium, olei quoddam genus ex America, subrusi coloris, cujus mirabiles praedicant effectus in omnibus uteri morbis. Id oleum de Liquidambar nuncupant, ejus sane odoris fere, qui Styracis odorem aemuletur. Id vero ex eo liquore exprimitur, quem de Ocosotl arbore destillare Mexicana historia tradit in hunc modum: Inter arbores Mexicanas memoratur et Ocosotl arbor praegrandis et venusta, foliis hederae similibus. Hujus liquor quem Liquidambar nuncupant, vulnera curat, atque cum corticis ipsius pollim permixtus, elegans odoratumque suffimentum praebet“.*

[3]) Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia.* Veneti 1554. Deutsche Ausgabe 1598, Lib. 1, fol. 90. „Zu den Styraxarten gehört auch ein aus Neu-Spanien und Westindien kommendes flüssiges Harz, welches bei Einschnitten aus der Rinde großer Bäume mit epheuartigen Blättern ausfließt. Diese Bäume heißen *„Ocosotl“*. Die Eingeborenen kauen die Rinde mit dem exsudierten Harze. Dieselbe ist angenehm wohlriechend und gibt beim Auspressen ein dickes, ebenso riechendes Öl, *Oleum liquidambar.*“

[4]) Journ. de Pharm. II. **16** (1830), 88; II. **17** (1831), 338. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **21** II. (1830), 242 und **24** II. (1832), 236.

scheinlich relativ frischen Balsams die hohe Ölausbeute von 7 Proz. Weitere Untersuchungen über den Storax wurden Ende der fünfziger Jahre von Wm. Procter[1]) und 1874 von W. L. Harrison[2]) gemacht.

Rosenöl.

Die Anmut und der Wohlgeruch der Rosenblüten haben schon von frühester Zeit an ihre Wertschätzung und Benutzung veranlaßt. Dies bekundet die gesamte ältere Literatur, und von allen Blütendüften war der der Rosen wohl von jeher der bevorzugteste. In chinesischen und Sanskrit-Schriften ist der Wohlgeruch der Rosen vielfach gepriesen, und mit Rosenduft gesättigte Öle und Fette dienten im Religionskultus und zu Balsamierungen aller Art im frühesten Altertum[3]). So salbte schon Aphrodite den Leichnam Hektors mit Rosenöl[4]), und die Griechen und Römer feierten jährlich ein Rosenfest, an dem die Gräber der Angehörigen mit Rosen bekränzt und ihre Grabsteine mit Rosenöl gesalbt wurden[5]). Von allem Blütenkultus war der der Rosen von alters her der vornehmste[6]).

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. **29** (1857), 261; **38** (1866), 33. — Proceed. Americ. Pharm. Ass. **13** (1865), 160.

[2]) Americ. Journ. Pharm. **46** (1874), 161—165. — Arch. der Pharm. **206** (1875), 541.

[3]) In Palästina scheinen Rosen nicht kultiviert worden zu sein. Sie sind in der Bibel nur wenige Male erwähnt. Die öfters genannte „Rose von Jericho" (*Anastatica hierochuntica* L.) ist eine kleine, beim Trocknen sich kugelförmig zusammenrollende Pflanze, die zu den *Cruciferae* gehört und auf Wüstensand wächst. (Weisheit Salom., Kap. 2, V. 8. — Hohe Lied Salom., Kap. 2, V. 1. — Jes. Sirach, Kap. 24, V. 18; Kap. 50, V. 8. — Apost. Gesch., Kap. 2, V. 8.) — Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Tschirch in Bern beruht „die Rose" der Bibel auf einem Übersetzungsfehler. *Chabatzeleth* ist wahrscheinlich *Narzissus tazetta*, ein in der Ebene von Saron vorkommendes und dort häufiges Zwiebelgewächs. Die heute Rose von Saron genannte Pflanze ist *Cistus*.

[4]) Homeri *Ilias*. Kap. 23, V. 186. Dieses Rosenöl ist natürlich nur ein fettes, mit Rosen hergestelltes Öl gewesen. Vgl. Tschirch, Pharmakognosie, Bd. II, S. 815.

[5]) Friedländer, Sittengeschichte der römischen Kaiserzeit. 5. Auflage, 1881, S. 254.

[6]) Ferd. Cohn, Die Pflanze. Breslau 1882, S. 326—335. — Flückiger, Pharm. Rundschau (Neuyork) **12** (1894), 43, 91. — L. Reinhardt, Die Rosen und ihre Herkunft. Prometheus **23** (1912), 641.

Die erste Beschreibung der Darstellungsweise des vormals gebräuchlichen Rosenöls befindet sich in den Schriften des Dioscorides[1]. Es war lediglich ein stark aromatisiertes, fettes Öl; und das gilt wohl für die Mehrzahl der bis weit in das Mittelalter hinein gebrauchten und als *Oleum rosarum, Oleum rosatum* oder *rosaceum* usw. bezeichneten Rosenöle.

Abgesehen von apokryphen persischen und anderen orientalischen Überlieferungen, befinden sich die ersten bestimmten Angaben über die Destillation der Rosen und den Gebrauch des Rosendestillates in den Schriften des arabischen Geschichtsschreibers Ibn Chaldûn, der angibt, daß das Rosenwasser im 8. und 9. Jahrhundert n. Chr. ein bedeutender, bis China und Indien gehender Handelsartikel gewesen sei[2]. In einem Zeremonienkodex des oströmischen Kaisers Constantin VII. vom Jahre 946 n. Chr. wird persisches Rosenwasser als Schönheitswasser erwähnt[3], und im Anfang des 10. Jahrhunderts wurde es von dem Kaiser Michael VIII., Nonus Theophanes[4], als Heilmittel gebraucht und empfohlen. Der im Anfang des 12. Jahrhunderts lebende Arzt des Kalifen Ebn Attafir von Marokko, Avenzoar[5], und der gleichzeitig in Konstantinopel lebende Arzt Joannes Actuarius[6] benutzten Rosenwasser als Augenmittel und Rosenölzucker als inneres Heilmittel.

Um jene Zeit scheint Persien das meiste Rosenwasser geliefert zu haben. Im 14. Jahrhundert wurde solches auch von Mesopotamien aus versandt[7]. Nach der Blütezeit des Levantehandels betrieben Portugiesen und Holländer den Han-

---

[1] Seite 41. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829, Vol. 1, p. 56 u. 123 und Vol. 2, p. 399—404.

[2] *Notices et extraits des manuscrits de la bibliothèque impériale* à Paris. Tom. 19 (1862), p. 364. — Istachri, Das Buch der Länder. Editio Mordmann. Hamburg 1754, S. 73.

[3] Constantinus Porphyrogenitus, *De ceremonibus antiquis byzant.* Editio Reiske, Lipsiae 1751. Lib. II, cap. 15, p. 338.

[4] Nonus Theophanes. Editio Bernardi. Praefatio ad Synesium: *de febribus.* Amstelodami 1749, cap. 28, p. 112.

[5] Seite 27.

[6] Actuarius, *De medicamentorum compositione.* Joanne Ruellio interprete. Basiliae 1540, p. 18, 19, 22, 31.

[7] *Voyage* d'Ibn Batontah. 1854, Tom. 2, p. 140. Traduite par Defrémery.

delsverkehr von den Häfen am persischen Meerbusen und von Aden nach dem Abendlande sowohl wie nach Indien, und unter ihren Handelsgütern bildete Rosenwasser einen beträchtlichen Teil[1]). Nach Spanien verbreitete sich die Rosendestillation im 10. Jahrhundert durch die Araber[2]).

Durch das ganze Mittelalter hindurch waren daher die Rosenkultur und die Destillation des Rosenwassers offenbar ein viel betriebener und wichtiger Erwerbszweig Persiens. Bei der großen Menge des dort jährlich destillierten Rosenwassers[3]) ist das sich bei niedriger Temperatur butterartig abscheidende Rosenöl schon frühzeitig erkannt und vermutlich zur Parfümierung von Öl und Fett benutzt worden, falls nicht etwa das persische Rosenwasser, wie es ja in früherer Zeit so oft geschah, durch Destillation mit stark alkoholhaltigem Wein gewonnen wurde[4]).

Die erste Angabe über Rosenöl, die allenfalls auf destilliertes Öl bezogen werden könnte, befindet sich in dem Kalender Haribs vom Jahre 961 n. Chr., in welchem eine zur Bereitung von Rosenkonserve und Rosenwasser geeignete Zeit angegeben wird[5]). Saladin von Asculi[6]), Leibarzt eines Fürsten von Tarent, beschrieb in seinem gegen die Mitte des 15. Jahrhunderts verfaßten *„Compendium aromatariorum"* die Destillation der Rosen zum Zwecke der Gewinnung von Rosenwasser und Rosenöl.

Nach der Angabe Langles[7]) soll destilliertes Rosenöl in der von Mohammed Achem geschriebenen Geschichte der Groß-Moguln vom Jahre 1525 bis 1667 zweimal in bestimmter Weise erwähnt worden sein; ebenso soll dies in den Annalen

---

[1]) Carl Ritter, Erdkunde von Westasien. Bd. 8, S. 745 u. Bd. 9, S. 1010.

[2]) *Calendrier rural* d'Harib in Duran de la Malle, *Climatologie comparée.* Paris 1849, p. 65. — Dozy, *Le Calendrier de Cordoue de l'année* 961. Leyde 1873.

[3]) Siehe S. 69.

[4]) In der Literatur fehlen darüber zutreffende Angaben; indessen liegt eine derartige Annahme schon deshalb nahe, weil das persische Rosenwasser im warmen Klima unbeschadet seiner Güte und Haltbarkeit den Versand bis in ferne Länder mit tropischem Klima, wie Indien, China und Ägypten vertrug.

[5]) Dozy, *Le Calendrier de Cordoue de l'année* 961. Leyde 1873.

[6]) Saladini Asculani *Compendium aromatariorum.* Venetii 1488, fol. 349.

[7]) L. Langles, *Recherches sur la découverte de l'essence de roses.* Paris 1804.

des Mongolischen Reiches von dem venetianischen Arzte Manucci[1]), der 40 Jahre in Indien lebte, geschehen sein.

In unzweifelhafter Weise erwähnten Hieronymus Rubeus[2]), Leibarzt des Papstes Clemens VII., um das Jahr 1574 das butterartige Rosenöl, und Porta[3]) in seinen Schriften um das Jahr 1563 und nochmals im Jahre 1604.

In der Apothekertaxe der Stadt Worms vom Jahre 1582 ist unter den durch Destillation gewonnenen Ölen auch *Oleum rosarum verum* aufgeführt[4]). Um dieselbe Zeit hat auch Angelus Sala[5]) die Destillation des Rosenöls beschrieben und es treffend als *„candiscente pinguidine, instar spermatis ceti"* bezeichnet. J. C. Schröder[6]) zählte das Öl in seiner im Jahre 1641 erschienenen Pharmakopöe unter die *Olea destillata usitatoria.*

Persien scheint indessen noch bis über das 17. Jahrhundert hinaus den Handel mit Rosenwasser und Rosenöl hauptsächlich versorgt zu haben[7]). Von dort aus aber hat sich im Laufe des Jahrhunderts die Rosen-Kultur und Industrie bis Indien[8]), Ara-

---

[1]) Manucci, *Histoire générale de l'Empire Monghol depuis sa formation jusqu'à présent.* Traduite par Catron. 2. Edit. p. 326—327.

[2]) Hieronymi Rubei, *De destillatione liber, in quo stillatitiorum liquorum, qui ad medicinam faciuntur, methodus ac vires explicantur.* Ravennae 1582. Sect. 2, Kap. 16, 102 und Kap. 5, p. 132.

[3]) Portae, *Magiae naturalis libri viginti. — De destillatione Libri.* Romae 1563. Liber XX. — *Omnium difficillime extractionis est rosarum oleum atque in minima quantitate, sed suavissimi odoris.*

[4]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. Halle 1876, S. 37—41, 45, 47, 48, 49, 65.

[5]) Angelus Sala, *Opera medico-chymica, quae extant omnia.* Francofurti 1647, p. 63, 79.

[6]) J. C. Schröder, *Pharmacopoea medico-physica.* Ulm 1649. Lib. 2, Kap. 70, p. 241.

[7]) Chardin, *Voyages en Perse.* Amsterdam 1711. Tom. III, p. 178 u. 249. — Kämpfer, *Amoenitatum exoticarum politico-physico medicarum fasciculi quinque, quibus continentur variae relationes, observationes et descriptiones rerum Persicarum et ulterioris Asiae, multa attentione, in peregrinationibus per universum Orientem, collectae ab auctore.* Lemgoviae 1712, p. 373. — Olivier, *Voyage dans l'Empire Othoman* etc. Paris 1807. Tom. 5, p. 367.

[8]) Über die Gewinnung von Rosenöl in Indien haben im Jahre 1782 zwei damals in Calcutta lebende europäische Gelehrte Bericht erstattet, nämlich Polier in *„Asiatic Researches"* in *Transactions of the Society instituted in Bengal* etc. Calcutta 1788. Vol. 1, Paper 17, und Don Monro in *Trans-*

bien, Tunis, Algier und Marokko südwärts und nach Kleinasien, der Türkei und Bulgarien nordwärts verbreitet[1]). Auch auf der Insel Chios wurde zu Anfang des vorigen Jahrhunderts Rosenöl in beträchtlicher Menge gewonnen und kam über Smyrna in den Handel[2]).

Der Anfang der für die Folge bedeutenden und höchst ergiebigen Rosenkultur in Bulgarien scheint seit dem Beginne des 17. Jahrhunderts und nahezu mit der Gründung der in Ostrumelien am südlichen Abhange des Balkans gelegenen Stadt Kezanlyk zusammenzufallen[3]). Indessen hat die die persische Rosendestillation beschränkende Rosenindustrie Bulgariens erst im 19. Jahrhundert die bisher behauptete Bedeutung gewonnen; ihr ist aber in neuester Zeit in Deutschland, Frankreich und Anatolien eine gewisse Konkurrenz erstanden.

Rosenwasser und damit auch geringe Mengen Rosenöl sind in nordeuropäischen Ländern und besonders in Frankreich, Deutschland und England für volkstümlichen und arzneilichen Gebrauch und für die Parfümerie seit dem 14. Jahrhundert destilliert worden. Der Gewinn an dem erstarrenden Öle war indessen so gering, daß das Rosenöl früher aus dem Orient und neuerdings aus den Balkanländern bezogen wurde. Die französische Rosenkultur zum Zwecke der fabrikmäßigen Gewinnung von Rosenöl hat erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts begonnen und die deutsche um das Jahr 1883[4]).

Bei dem hohen Preise und der leichten Möglichkeit der Verfälschung des Rosenöles scheint diese schon im Ursprungslande der Rosenindustrie, in Persien, im Laufe des 17. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein. Engelbert Kämpfer[5]) aus Lemgo, der Persien während der Jahre 1682—1684 bereiste, erwähnte, daß

---

actions of the Society of Edinburgh. Vol. 2. *Physical section* 2. Ein Referat über die von dem letzteren beschriebene Bereitungsweise befindet sich auch in Trommsdorffs Journ. der Pharm. 1 II. (1794), 195.

[1]) Forbes Watson, *Catalogue of the Indian Department.* Vienna Exhibition 1873, p. 94. — Douglas, Pharmaceutical Journal III. 8 (1878), 811. — H. von Schlagintweit in Buchners Neuem Repert. d. Pharm. 24 (1875), 129-143.

[2]) Olivier, *Voyage dans l'Empire Othoman* etc. Paris 1807. Tom. 5. p. 367.

[3]) Kanitz, Donau-Bulgarien. Leipzig 1877—1879. Bd. 2, S. 111.

[4]) Flückiger, Pharm. Rundschau (Neuyork) 12 (1894), 92.

[5]) Engelbert Kämpfer, *Amoenitatum exoticarum fasciculi* etc. Lemgoviae 1712, p. 373.

den Rosenblüten bei der Destillation vielfach geraspeltes Sandelholz zur Verfeinerung des Destillates hinzugesetzt werde. Diese Beobachtung wurde im Jahre 1787 von Archibald Keir[1]) in Chatra im Ramgur bestätigt, während Polier[2]) in demselben Jahre in Kaschmir beobachtete, daß dort nicht Sandelholz, sondern ein wohlriechendes indisches Gras *(Andropogon)* zur Mitdestillation der Rosen verwendet wurde.

Die Benutzung von *Andropogon schoenanthus* L. zum Verfälschen der Rosendestillate datiert somit, wenn man von der Verwendung hierzu im Altertum[2]) absieht, mindestens über ein Jahrhundert. An Stelle des Grases wird in neuerer Zeit das daraus in Indien destillierte Palmarosaöl als weit bequemeres Verfälschungsmittel gebraucht.

Das im Orient schon frühzeitig als Parfüm verwendete Rosenöl wurde, in zierliche Fläschchen gefüllt, ein gesuchter Handelsartikel auf den Bazaren von Konstantinopel, Smyrna, der Levante und des gesamten Orients. Es fand bald in weit größerer Menge Absatz, als die Produktion zu liefern vermochte. Produzenten und Händler lernten daher schon früh die Kunst, der Nachfrage in genügender und gewinnbringender Weise zu begegnen; jene durch geschickte Verwertung von Palmarosaöl als Zusatz bei der Destillation der Rosen, diese durch eine weitere Verdünnung mit indifferenten Ölen und Walrat, um den Erstarrungspunkt inne zu halten.

Bittermandelöl.

Mandeln waren schon im Altertum bekannt und werden im alten Testamente mehrmals erwähnt[3]), ebenso von ägyptischen und späteren griechischen und römischen Schriftstellern. Von diesen haben Theophrastus[4]), Dioscorides[5]), Scribonius

---

[1]) Archibald Keir, *„Asiatic Researches“* in *Transactions of the Society instituted in Bengal, for inquiring into the history and antiquities, the arts, sciences and literature of Asia.* Calcutta 1788. Vol. 1, p. 309.

[2]) Ebenda Vol. 1, p. 332.

[3]) 1. Mose, Kap. 43, V. 11. — 4. Mose, Kap. 17, V. 8. — Pred. Salomo, Kap. 12, V. 5. — Rosenmüller, Handbuch der biblischen Altertumskunde. Leipzig 1831. Bd. 4, S. 263.

[4]) Theophrasti *Historia plantarum.* Lib. 1, cap. 11, 18.

[5]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. Vol. 1, p. 155.

Largus[1]), Plinius[2]), Palladius[3]), Celsus[4]), Alexander Trallianus[5]), Platearius[6]) und andere bittere Mandeln bestimmt von süßen unterschieden. Auch im Mittelalter waren beide Mandelarten in Gebrauch.

Das Bittermandelöl ist zuerst im 15. Jahrhundert in den Schriften Saladins[7]) im Jahre 1488 und im 16. Jahrhundert in denen von Sancto Amando[8]) erwähnt worden; indessen scheinen die Destillate der bitteren Mandeln und Samen anderer *Prunoideae* im Mittelalter und zur Zeit des allgemeinen Gebrauches destillierter (gebrannter) Wässer geringe Berücksichtigung gefunden zu haben. Auch ist es ungewiß, ob die Giftigkeit des Bittermandelöls allgemein bekannt war. Sie scheint selbst von Scheele[9]) bei der Entdeckung der Cyanwasserstoffsäure im Jahre 1782 nicht recht erkannt worden zu sein. Ihm entging sogar die Ähnlichkeit des Geruches dieser Säure mit dem der Bittermandel- und Kirschlorbeer-Destillate.

Das Bittermandelöl hat erst im Laufe der achtziger Jahre des 18. Jahrhunderts wieder größere Berücksichtigung gefunden. Trotz früherer dahin deutender Beobachtungen[10]) wurde es, wie

---

[1]) Scribonii Largi *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich. 1887, p. 8.

[2]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. 16, cap. 22. Lib. 33, cap. 75. — Editio Littré. Vol. 2, p. 127.

[3]) Palladii *De re rustica,* in Nisards *„Les agronomes latins“.* Paris 1877, p. 552.

[4]) Celsi *De medicina libri* VIII. Editio Védrènes *„Traité de médecine“* de A. C. Celse. Paris 1876, p. 274.

[5]) Alexandri Tralliani *Medici* libri XII. Editio Puschmann. Wien 1878. Bd. 2, S. 445.

[6]) Platearii *Liber de simplice medicina. „Circa instans“.* Editio Choulant.

[7]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Bononae 1488. Im Index der Drogen.

[8]) *Expositio* Joannis de Sancto Amando *supra Antidotarium* Nicolai *incipit feliciter.* In der Ausgabe mit Mesues Werken. Veneti 1502, fol. 228, und *Additiones* fol. 85—87.

[9]) Carl W. Scheeles physische und chemische Werke. Übersetzt von Hermstaedt. Bd. 2, S. 331. — Flückiger, Arch. der Pharm. 224 (1886), 388. — Pharm. Rundschau (Neuyork) 4 (1886), 211.

[10]) Nach Angabe von A. Wynter Blyth in seinem Werke *„Poisons“,* London 1895, soll die Giftigkeit der Pfirsich- und Mandelkerne schon den Ägyptern bekannt gewesen sein. — Mortimer in Philosophical Transactions

es scheint, zuerst im Jahre 1784 von Joh. Andr. Murray[1]) in Göttingen als erheblich giftig bezeichnet. Später geschah dies auch in den Schriften anderer Zeitgenossen[2]).

Der Cyanwasserstoffgehalt des Bittermandelöls wurde zuerst im Jahre 1785 von dem Apotheker Joh. Christ. Wilhelm Remler[3]) in Erfurt und im Jahre 1797 von Lucas[4]) in Arnstadt vermutet, indessen erst im Jahre 1803 von dem Apotheker Bohm[5]) in Berlin bestimmt erkannt und nachgewiesen. Von der Zeit an wurde Bittermandelöl und sein Blausäuregehalt Gegenstand mehrfacher Untersuchungen, von denen die von Schaub[6]), Schrader[7]) und Ittner[8]) zu weiteren Ergebnissen führten, bis Gay-Lussac)[9]), Robiquet und Vogel[10]), Boutron-Charlard[11]) und endlich Liebig und Wöhler[12]) und Winckler[13]) völlige

---

(London) 37 (1731), 84 und 166. — Vater, *Dissertatio de laurocerasi indole venenata.* Wittenbergae 1737. — Langrish, *Expériences de médecine sur des animaux.* Paris 1750. — Fontane, *Traité sur le venin de la vipère, le laurier cerise* usw. Fiorenze 1781 und Philosophical Transactions. London. 70 (1781), I. 210.

[1]) J. A. Murray, *Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum in praxeos adjumentum consideratus.* Göttingen 1784. Vol. 3, p. 215, 220 und 259.

[2]) Heyer, Crells chemische Annalen, Beiträge 1 (1793), 414, 415. — Gilberts Annalen der Physik. Neue Folge 23, 220.

[3]) Crells chem. Annalen 1785, II. 433. — Göttlings Almanach für Scheidekünstler und Apotheker 8 (1787), 136.

[4]) Ebenda 18 (1797), 101.

[5]) Scherers Allgem. Journal der Chemie 10 (1803), 126. — Gilberts Annal. der Physik 13 (1803), 503.

[6]) Schaub, *Dissertatio medico-chymica sistens Laurocerasi qualitates medicas ac venenatas* usw. Marpurgi 1802.

[7]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 11 I. (1803), 259 u. 262.

[8]) Über das Vorkommen der Blausäure im Öle der bittern Mandeln. Schweiggers Journal für Chemie und Physik 24, 395. — F. von Ittner, Beiträge zur Geschichte der Blausäure, mit Versuchen über ihre Verbindungen und Wirkungen auf den tierischen Organismus. Freiburg u. Constanz. 1809.

[9]) Poggendorffs Annalen der Physik. Neue Folge 23 (1831), 1 u. 138. — Schweiggers Journal für Chemie und Physik 16 (1831), 1.

[10]) Journ. de Pharm. II. 8 (1822), 293. — Ann. de Chim. et Phys. 15 (1810), 29 und 21 (1822), 250. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 7 I. (1823), 217.

[11]) Ann. de Chim. et Phys. 44 (1837), 352. — Liebigs Annalen 25 (1838), 175.

[12]) Liebigs Annalen 22 (1837), 1.

[13]) Repert. f. d. Pharm. II. 17 (1839), 156. — Pharm. Centralbl. 1839, 634.

Klarheit über die Entstehung und die Zusammensetzung des Bittermandelöls brachten.

Die Trennung der Cyanwasserstoffsäure von dem Benzaldehyd im Bittermandelöl gelang zuerst Vogel im Jahre 1822 durch Behandeln des Öles mit Barytwasser. Liebig und Wöhler[1]) führten dafür die noch jetzt übliche Methode des Ausschüttelns mit Eisenoxydulsulfat oder Eisenchlorid und Kalkmilch ein und stellten somit reinen Benzaldehyd dar. Bertagnini[2]) schlug dafür Natriumbisulfitlösung vor.

Die Ausscheidung der Benzoesäure aus Bittermandelöl beim Stehen an der Luft beobachtete Stange[3]) in Pegau im Jahre 1823.

Kirschlorbeeröl.

Der Kirsch-Lorbeerbaum *(Prunus laurocerasus* L.) scheint im südlichen Europa erst im Anfang des 16. Jahrhunderts bekannt geworden zu sein. Das Destillat der Blätter kam während der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts in arzneilichen Gebrauch, und seine giftige Wirkung wurde mehrfach beobachtet[4]). Das destillierte Öl scheint in Arzneibüchern erst um das Jahr 1780[5]) Aufnahme gefunden zu haben. Seinen Gehalt an Blausäure erkannten nahezu gleichzeitig zu Anfang des 19. Jahrhunderts Schaub[6]) und Schrader[7]) in Berlin.

Geranium- oder Pelargoniumöl.

Die in Süd-Afrika einheimischen, jetzt als Zierpflanzen bei uns allgemein verbreiteten Pelargonien sind im Jahre 1690 in

---

[1]) Liebigs Annalen 3 (1832), 252.

[2]) Ebenda 85 (1853), 183.

[3]) Repert. f. d. Pharm. I. 14 (1823), 329, 361 u. 16 (1824), 80.

[4]) Philosoph. Transact. (London) 37 (1731—1732), 84. — Abr. Vater, *Dissertatio de Laurocerasi indole venenata.* Wittenbergae 1737. — Bergius, *Materia medica.* Stockholm 1778, S. 401.

[5]) J. A. Murray, *Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum* usw. Göttingen 1784. Vol. 3, p. 213.

[6]) D. Schaub, *Dissertatio medico-chymica, sistens Laurocerasi qualitates medicas ac venenatas* usw. Marpurgi 1802.

[7]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 11, I. (1803), 259 u. 262.

Europa eingeführt[1]) worden. Ein ätherisches Öl[2]) wurde aus den wohlriechenden Blättern zuerst von Recluz[3]) in Lyon im Jahre 1819 durch Destillation mit Wasser erhalten. Der Anbau wohlriechender Pelargonien zur Ölgewinnung geschah aber erst 1847 durch Demarson in Paris. Seitdem hat sich ihre Kultur in Frankreich sehr verbreitet und ist später auch durch Chiris und Monk in Algier eingeführt worden.

In Spanien wurden die Pelargonien in der Umgegend von Valencia durch Robillard angepflanzt. Später ist ihr Anbau auch in der Provinz Almeria bewerkstelligt worden.

Zu diesen Produktionsländern hat sich gegen Ende der achtziger Jahre die Insel Réunion hinzugesellt. Wenig bedeutend sind die Anpflanzungen auf Korsika.

Rautenöl.

Die Raute wird schon in der Bibel[4]) erwähnt, und als Arzneipflanze bei Augenkrankheiten von Dioscorides[5]), Plinius, Columella[6]) und Ovid[7]) genannt. Diese Benutzung hat die Pflanze, wie es scheint, auch im Mittelalter gefunden[8]).

Die erste Erwähnung des Rautenöles (möglicherweise aber des fetten) findet sich in Saladins Schriften[9]). Conrad Gesner[10]) destillierte das Öl um die Mitte des 16. Jahrhunderts, und es ist in den Taxen der Städte Berlin vom Jahre 1574 und Frankfurt

---

[1]) Piesse, *The Art of Perfumery.* IV. Edition, London 1879, p. 124.

[2]) Dieses Öl ist nicht zu verwechseln mit dem fälschlich als „Indisches Geraniumöl" bezeichneten Palmarosaöl von *Andropogon schoenanthus* L.

[3]) Pharmaceutical Journal I. **11** (1852), 325.

[4]) Evangel. Lucae, Kap. 11, V. 42.

[5]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Lib. III, Kap. 45 u. 52. — Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 391.

[6]) Columellae, *De re rustica et de arboribus.* Lib. 12, 7.

[7]) Ovidii, *Remedia amoris.*

[8]) Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. u. 13. Jahrhundert. Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien 42 (1863), 137 u. 143. (Haeser, Geschichte der Medizin 1875. Bd. 1, S. 663.) — Miltons *Paradise Lost.* XI. L. 414:

„— then purg'd with Euphrasy and *Rue*
The visual nerve, for he had much to see."

[9]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Bononae 1488. Index.

[10]) Euonymi Philiatri, Ein köstlicher Schatz. 1555, fol. 226.

vom Jahre 1582 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt.

Die Ausbeute der Raute an ätherischem Öl ermittelte zuerst Cartheuser[1]) im Anfang des 18. Jahrhunderts. Untersucht wurde es von Caspar Neumann[2]), von G. S. P. Mähl[3]) in Rostock im Jahre 1811, von Will[4]) im Jahre 1840, Cahours[5]) im Jahre 1845, Gerhardt[6]) im Jahre 1848, C. G. Williams[7]) im Jahre 1858, W. Hallwachs[8]) im Jahre 1859, C. Harbordt[9]) im Jahre 1862, Giesecke[10]) im Jahre 1870 und von E. v. Gorup-Besanez und F. Grimm[11]) im Jahre 1871.

Buccublätteröl.

Die aus dem südlichen Afrika stammenden Buccublätter scheinen seit langem von den Eingeborenen arzneilich gebraucht worden zu sein. Die Blätter kamen im Jahre 1820 von Kapstadt aus über London in den europäischen Handel[12]) und sind seit dem Ende der zwanziger Jahre in die meisten Pharmakopöen aufgenommen worden.

Das ätherische Buccublätteröl ist zuerst im Jahre 1827 von R. Brandes[13]) dargestellt worden.

Die Öle der Agrumenfrüchte.

Die zur Familie der *Rutaceae*, der Abteilung der *Aurantieae*, gehörende Gattung *Citrus* stammt aus dem mittleren Asien. Die

---

1) Joh. Friedr. Cartheuser, *Fundamenta materiae medicae*. Francof. ad Viadr. 1738. Vol. 2, p. 129.

2) Casp. Neumanns Medic. Chemie. Ed. C. H. Kessel 1797. Vol. 2, S. 292.

3) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **20** II. (1811), 29.

4) Liebigs Annalen **35** (1840), 235.

5) *Thèse présentée a la faculté des sciences le 15. janv.* 1845. Compt. rend. **26** (1848), 262.

6) Liebigs Annalen **67** (1848), 242.

7) Liebigs Annalen **107** (1858), 374.

8) Liebigs Annalen **113** (1860), 107.

9) Liebigs Annalen **123** (1862), 293.

10) Zeitschr. für Chemie **13** (1870), 428.

11) Liebigs Annalen **157** (1871), 275.

12) R. Reece, Monthly Gazette of Health. London, Febr. **1821**, p. 799.

13) Arch. der Pharm. **22** (1827), 229.

Anzahl der Varietäten der unter dem Kollektivnamen „Agrumenfrüchte“ bekannten Citrusfrüchte deutet auf eine sehr alte Kultur. Die Citrusbäume scheinen vom südlichen China, von Cochinchina und Indien[1]) her zuerst durch die Kriegszüge Alexanders des Großen den abendländischen Völkern bekannt geworden zu sein, und durch allmähliche Kultur über Persien und Medien westwärts Verbreitung gefunden zu haben.[2]). Später haben wohl die Römer und demnächst die Araber zur Verbreitung der Citrusbäume in den Küstenländern des Mittelmeeres bis Spanien und Marokko beigetragen, und es haben diese und ihre Früchte im Verlauf der Kreuzzüge auch bei den nördlich vom Mittelmeere wohnenden Völkern Verbreitung und Pflege gefunden. Diese hat sich dann auf alle Länder mit gemäßigtem und warmem Klima erstreckt, so daß die Citrusbäume jetzt zu den verbreitetsten Kosmopoliten der Kulturpflanzen gehören[3]).

Ob die Entstehung und Verbreitung der Citrusarten im Altertum begrenzt war, oder ob die besonderen Abarten sich je nach Bodenbeschaffenheit, Klima und Kulturweise allmählich entwickelt haben, ist aus der Literatur nicht ersichtlich. Die verschiedenen Namen der Agrumenfrüchte scheinen aus der Sanskritsprache in die Sprachen anderer und späterer Völker des Altertums übergegangen zu sein. So kannten die Griechen und Römer wohl Citronen, nicht aber Orangen, Bergamotten und Limetten[4]). Sie nannten die Citrone *Malum persicum, Malum citratum* oder *citreum*. Die Annahme, daß der Geruch der Citronen, ähnlich wie der des Wacholders und der Ceder *(χέδρος)*

---

[1]) Bretschneider, *On the study and value of Chinese botanical works with notes on the history of plants and geographical botany from Chinese sources.* Foochow 1870, p. 11 u. 12. — E. Bonavia, *The cultivated Oranges and Lemons of India and Ceylon with researches into their origin and the derivation of their names* etc. London 1890.

[2]) Brandis, *Forest Flora of Northwestern and Central India.* 1874, p. 50. — Hehn, Die Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergang aus Asien nach Griechenland und Italien. Berlin. III. Aufl. 1877. — Alphonse de Candolle, *Origin of cultivated plants.* 1885, p. 176.

[3]) Vgl. auch S. Killermann, Die Citronen und Orangen in Geschichte und Kunst. Mitt. Gesch. Med. u. Naturw. **16** (1917), 342.

[4]) Scribonius Largus, *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich. 1887, p. 65. — Oribasius, *Medicinalia collecta.* Lib. 1, Cap. 64. — Palladi *De re rustica.* In Nisards *„Les agronomes latins“.* Paris 1877, p. 585.

der griechischen Waldungen, Ungeziefer fernhalte, hat schon bei den Griechen zur Übertragung dieses Namens auf den „persischen“, auch „medischen“ Apfel als *Malum cedreum, Malum citreum* und zu der Bezeichnung *Citrus (Citrus medica, Citrus persica)* Veranlassung gegeben[1]).

Während des 8. bis 10. Jahrhunderts verbreiteten die Araber die bittere Orange (*Citrus bigaradia* Risso) und die Citrone (*Citrus limonum* Risso) von Omân und Mesopotamien nach Syrien und Arabien. Die Kultur dieser Bäume erweiterte sich von dort aus, namentlich während der Jahrhunderte der Kreuzzüge, über die Mittelmeerländer bis Spanien und Marokko[2]). Auf Sizilien war der Baum schon im Jahre 1002 angebaut[3]).

Die Schriften des 12. bis 14. Jahrhunderts bekunden vielfach die allmähliche Verbreitung und Wertschätzung der Agrumenfrüchte. Der im 12. Jahrhundert lebende arabische Geograph Edrisi[4]) beschrieb in seinen Reiseschilderungen von den afrikanischen Küstenländern des Mittelmeeres die Citrone, offenbar ohne dort andere Agrumenfrüchte angetroffen zu haben, während solche schon in Spanien kultiviert wurden[5]). Jaques de Vitri[6]), der um das Jahr 1225 Palästina bereiste, fand dort mehrere Arten vor.

---

[1]) Theophrasti *Historia plantarum.* Editio Wimmer. Vol. 1, lib. 4. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* I, 166. — Virgilii *Georgica.* 2, 126:

„Media fert tristis succos tardumque saporem
Felicis mali: quo non praesentius ullum,
Pocula si quando saevae infecere novercae.“

Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergang aus Asien nach Griechenland und Italien. Berlin 1877, S. 359.

[2]) Ibn Baithar, Heil- und Nahrungsmittel. Übersetzt von Sontheimer. 1842. Bd. 2, S. 452.

[3]) Risso et Poiteau, *Histoire et culture des Orangers.* Edition Du Breuil. Paris 1872. — Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergang aus Asien nach Griechenland und Italien. 1877, S. 380—394. — Götze, Beitrag zur Kenntnis der Orangengewächse. Hamburg 1874, S. 26—29.

[4]) *Géographie* d'Edrisi, *traduite par* Amédée Jaubert. 1836. Vol. 1, p. 162.

[5]) Ibn-al-Acram il Ishbilis in der zweiten Hälfte des 12. Jahrhunderts verfaßtes landwirtschaftliches Werk. In französischer Übersetzung *„Livre d'Agriculture“* herausgegeben von Clément Mullet. Paris 1864.

[6]) *„Limones, Citri et alia poma citrina . . . acidi seu pontici saporis quae poma orenges ab indigenis nuncupantur.“* Bongars, *Gesta Dei per Francos.* Hanoviae 1611, fol. 1099.

Der süße Pomeranzenbaum (*Citrus aurantium* Risso) wurde im Jahre 1336 als Zierbaum in Nizza kultiviert, und im Jahre 1340 waren süße Orangen[1] *(Arancio)* in Venedig wohl bekannt[2]. „*Arbores citronum*" wurden im Jahre 1369 in Genua und auf den ligurischen Küsten angepflanzt, und in einer im Jahre 1420 verfaßten Schrift werden als Ausfuhrartikel von Alexandrien auch Limonen genannt. Im Jahre 1486 waren Limonenbäume schon längs der Riviera[3] und im Jahre 1494 auf den Azoren kultiviert[4], während die süßen Orangen um das Jahr 1546 von dem Portugiesen Juano de Castro (von 1545—1548 Vizekönig von Indien) von China aus nach Portugal gebracht und dort angepflanzt wurden[5]. Obwohl schon früher vereinzelt in Oberitalien angebaut, scheinen die süßen Orangen alsdann erst von Portugal aus im südlichen Europa Verbreitung gefunden zu haben. Der Name „Portugallo" für Apfelsinen hat sich in Italien noch bis jetzt forterhalten. Um das Jahr 1516 erwähnte der portugiesische Reisende Barbosa[6] die Limonen als von der Malabarküste und Ceylon kommende Früchte.

In Deutschland scheinen die Citrusarten erst im Laufe des 15. Jahrhunderts Eingang gefunden zu haben. Sie wurden nach Conrad Gesners[7] Angabe um die Mitte des 16. Jahrhunderts als Zierpflanzen in Treibhäusern und Gärten kultiviert.

Der in neuester Zeit wieder als Heilmittel in Gebrauch gekommene Citronensaft wurde als solches schon von römischen

---

[1]) Für die Etymologie des Namens Orange siehe De Candolle, *Origin of the cultivated plants*. 1885, p. 184. — W. Roxburgh, *Flora Indica*. Vol. 2 (1839), p. 392.

[2]) Cecchetti, *Archivio Veneto*. Vol. 30 (1885), p. 63.

[3]) Gallesio, *Traité du Citrus*. Paris 1811, p. 89, 103 und 321.

[4]) Kunstmann, D. Hieronymus Münzers Bericht über die Entdeckung der Guinea. Abhandlungen der histor. Klasse der bayerischen Akademie. 1855, S. 362.

[5]) Le Comte, *Nouveaux mémoires sur l'état de la Chine*. 2. Edition. Paris 1679. Tom. 1, p. 173. — Ferrari *Hesperides seu de malorum aureorum cultura et usu*. Romae 1646, p. 425. — E. Bretschneider, *History of European botanical discoveries in China*. London 1898. Vol. 1, p. 6.

[6]) *Libro* di Odoardo Barbosa, in Ramusios *Delle navigationi et viaggi*. Venetia 1554, fol. 347b. — Götze, Beitrag zur Kenntnis der Orangengewächse. Hamburg 1874, S. 24.

[7]) Conrad Gesner, *De hortis Germaniae liber recens*. Argentorati 1561, Lib. III.

Ärzten geschätzt, und Alexander Trallianus[1]) verordnete ihn um die Mitte des 6. Jahrhunderts. Durch das „*Antidotarium*"[2]) des arabischen Arztes Mesue wurde zuerst der Citronensirup als Heilmittel eingeführt und die Vorschrift zu seiner Darstellung von Valerius Cordus[3]) im Jahre 1543 in sein *Dispensatorium Noricum* aufgenommen.

Das in dem Zellgewebe der äußeren Rinde der Fruchtschalen bei der Reifung reichlich abgesonderte ätherische Öl der Agrumenfrüchte quillt bei einer Verletzung der Ölzellen durch Reiben oder Pressen hervor und wird in dieser Weise auch gewonnen. Das Öl wurde mit der Einführung und Benutzung der Agrumenbäume wohl schon frühzeitig bekannt, ohne daß es irgend welche Verwendung fand.

Die ersten Angaben über destilliertes Citronen- und Pomeranzenöl stammen von Conrad Gesner[4]) aus dem Jahre 1555; dann folgen solche von Jaques Besson[5]) aus dem Jahre 1571, und von Porta[6]) aus dem Jahre 1589. Der letztere beschrieb die Bereitung des Citronen- und Orangenöles durch Destillation der zerriebenen frischen Fruchtschalen. Gaubius[7]) empfahl in den sechsziger Jahren des 18. Jahrhunderts die gleiche Gewinnungsweise.

Die Methode der mechanischen Gewinnung der Agrumenöle durch Zerreißen der Ölzellen der Fruchtschalen mittels Reibeisen wurde im Anfang des 18. Jahrhunderts von Cl. Joh. Geoffroy[8]) beschrieben, wahrscheinlich aber schon früher betrieben.

Die Varietät *Citrus bergamia* Risso scheint eine weit später entstandene Kulturart zu sein. Die ersten Nachrichten über

---

[1]) Alexandri Tralliani *medici libri XII graece et latine multo quam antea auctiores et integriores* usw. Basiliae 1556. — Editio Puschmann. Wien 1878.

[2]) Siehe S. 26. — Gallesio, *Traité du Citrus.* Paris 1811, p. 122, 247, 248.

[3]) *Dispensatorium Noricum.* Editio 1548, p. 179, 273.

[4]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher, teurer Schatz usw. Zürich 1555.

[5]) Besson, *L'art et moyen parfait de tirer huyles et eaux de tous medicaments simples et oléagineux.* Paris 1571.

[6]) Portae *Magiae naturalis libri viginti.* Romae 1563. Edit. Napoli 1589, p. 188.

[7]) H. D. Gaubii *Adversariorum varii argumenti liber unus.* Leidae 1771, p. 31.

[8]) *Mémoires de l'Académie des sciences de Paris.* 1721, 159.

Bergamottöl stammen aus dem Ende des 17. Jahrhunderts, und zwar einerseits aus einer Apothekeninventur der Stadt Gießen vom Jahre 1688[1]), andrerseits aus einem im Jahre 1693 in Lyon erschienenen Buche *„Le parfumeur François, par le Sieur Barbe"*. In diesem wird die Bergamottfrucht als eine Birne bezeichnet, aus deren Fruchtschale das wohlriechende Öl durch Zerreiben und Auspressen gewonnen wird. Auch wird darin angegeben, daß der Name Bergamott dem türkischen Worte *Beg-âr mû dî* „Fürst der Birnen" entstamme. Diese Angabe spricht dafür, daß die Bergamotte aus den östlichen Küstenländern des Mittelländischen Meeres herstammt. I. G. Volkamer, Arzt und Botaniker in Nürnberg, beschrieb in seinem im Jahre 1713 erschienenen Buche *„Hesperides Norimbergenses"* die *„Limon bergamotta"* als *„gloria limonum et fructus inter omnes nobilissimus"*[2]). Er erwähnt, daß die Italiener aus der Fruchtschale eine äußerst feine Essenz bereiten, daß aber der Name Bergamott keineswegs von der Stadt Bergamo in der Lombardei herrühre, daß dort überhaupt keine Agrumenarten kultiviert würden.

Auf einigen der westindischen Inseln sind Agrumen schon vor dem Anfang des vorigen Jahrhunderts angebaut worden, scheinen aber, abgesehen von der Insel Montserrat, entweder nicht recht gediehen zu sein, oder nicht genügend sorgfältige Pflege oder günstigen Boden gefunden zu haben. Beides ist ihnen nach ihrer Einführung in die südlichen Unions-Staaten seit ungefähr dem Jahre 1815 dort in reichem Maße zuteil geworden. Sie haben die ergiebigste Kultur in Florida und Louisiana und seit dem Ende der vierziger Jahre auch im südlichen Kalifornien gefunden.

In den städtischen Apothekerwaren- und Spezereitaxen sind Citronen- und Orangenöl unter den destillierten Ölen zuerst in der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 aufgeführt. Beide Öle waren in das *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 und in die *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1613 aufgenommen. Bergamottöl scheint, wie eben erwähnt, erst ungefähr um das Jahr 1690 in Gebrauch gekommen zu sein.

---

[1]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. Halle 1876, S. 72.
[2]) *Hesperides Norimbergensis,* 1713. Liber III, cap. 26, p. 156, b.

Im Jahre 1786 stellte Remmler[1]) in Erfurt Versuche über die Gewinnung von Harz aus Citronenöl an, und Liphard[2]) gab um dieselbe Zeit an, daß Citronenschalen mehr Öl geben, wenn man sie bis zum Beginne der Fäulnis stehen läßt.

Der Apotheker Heyer[3]) in Braunschweig erhielt im Jahre 1789 bei starker Abkühlung von Bergamottöl Kristalle, die er Bergamottcampher nannte.

Orangenblütenöl.

Das bittere Orangenblüten- oder Neroliöl war schon im 16. Jahrhundert bekannt, und seine Destillation ist zuerst von Porta[4]) beschrieben worden. Es scheint etwa ein Jahrhundert später, um das Jahr 1680, durch die Herzogin Flavio Orsini, Prinzessin von Neroli in der Nähe Roms, unter dem Namen Neroli-Essenz zum Modeparfüm geworden zu sein[5]). Seines feinen Wohlgeruches halber hat das Öl seine Wertschätzung unvermindert behauptet, und auch das destillierte Orangenblütenwasser, *Aqua Naphae*[6]), ist zur Aromatisierung von Speisen, Konfekt und Getränken, sowie für Toilettezwecke mehr und mehr in Gebrauch gekommen. Die Destillation des Orangenblütenöls wurde im Jahre 1806 von Benatius[7]) besprochen. Das Öl wurde im Jahre 1825 von Bonastre[8]) und 1828 von Boullay[9]) untersucht.

---

[1]) Göttlings Taschenbuch für Scheidekünstler 1786.

[2]) Crells Chemische Annalen 1787 II., 250.

[3]) Ebenda 1789 I, 320.

[4]) Jo. Batt. Portae, Neapolitanae *Magiae naturalis libri viginti* usw. Romae 1563, fol. 118.

[5]) Menagio, *Origini della lingua Italiana.* 1685. — *Dictionnaire de Trévoux.* Paris 1771. Vol. 6, p. 178.

[6]) Der Name *Naphé* oder *Naphore* stammt wahrscheinlich aus Languedoc. (Risso et Poiteau, *Histoire naturelle des Orangers.* Paris 1818. *Edition* Du Breuil 1872, S. 211.) — Orangenblütenwasser wurde in deutschen Apothekenlaboratorien schon um die Mitte des 17. Jahrhunderts destilliert. (Simonis Paulli *Quadripartitum botanicum de simplicium medicamentorum facultatibus* usw. Argentorati 1667, p. 385.)

[7]) Berl. Jahrbuch der Pharm. 1806, 256.

[8]) Journ. de Pharm. II. 11 (1825), 529.

[9]) Journ. de Pharm. II. 14 (1828), 496. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 19 I. (1829), 226.

Myrrhenöl.

Die Geschichte der Myrrhe ist von der des Weihrauchs untrennbar. Beide entstammen denselben Ländern, haben vom frühen Altertum an in dem Religionskultus der ältesten Völker als vornehmste Spezerei und Räucherwerk gemeinsame Verwendung gefunden und im Spezereiverkehr eine hervorragende Bedeutung gehabt. Myrrhe und Weihrauch sind daher in den ältesten Schriften fast immer zusammen erwähnt; als ihr Herkunftsland galten das mythische Arabien und die Küstenländer am Südende des roten Meeres, in ägyptischen Urkunden „Punt" oder „Phun" genannt[1]). Beide Harze sind bei der Erwähnung der feinsten Spezereien zum Gebrauch bei Rauchopfern, Balsamierungen und Salbungen[2]) in Sanskritschriften, in den Vedas, in der Bibel[3]),

---

[1]) Agatharchides. In *Geographi Graeci minores.* — *„De mari Erythraeo"*, p. 87. — Arrianos, *Anabasis,* lib. VII, 20 u. 22. — Diodori *Bibliotheca historica.* Lib. 19, cap. 24. — Kosmas *Indopleustes, Topographia Christiana* in Mignes *Patrologiae cursus completus. Series Graeca.* 1860. Vol. 88, p. 374. — G. A. Haggenmacher, Ergänzungsheft zu Petermanns Geographischen Mitteilungen. 1876, 19. — I. M. Hildebrandt, im Sitzungsberichte der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin. 19. November 1878, S. 195. — K. Niebuhr, Beschreibung von Arabien. Kopenhagen 1772, S. 282 u. 286. — H. Brugsch-Bey, Geschichte Aegyptens unter den Pharaonen. 1877, S. 109, 110, 113, 281, 314. — Revoil, *Voyages au Cap des Aromates.* Paris 1880, S. 136, 184, 227, 255, 259, 276, 283.

[2]) Für das heilige Salböl der Hohenpriester im hebräischen Ritual war die „edelste Myrrhe" (2. Mose Kap. 30, V. 23) vorgeschrieben, welche von selber ausfließend (Hohelied Kap. 5, V. 5 u. 13), daher auch Tränen- oder fließende Myrrhe (Stakte) (2. Mose Kap. 30, V. 34) genannt wurde. Die Frauen der persischen Könige und die Gewänder der Könige wurden mit Myrrhe parfümiert (Buch Esther Kap. 2, V. 12. — Psalmen Kap. 45, V. 9. — Sprüche Salomonis 5, Kap. 7, V. 17), und als köstlichste Spezerei wurden Myrrhe und Weihrauch von den Weisen aus dem Morgenlande dem neugeborenen Könige der Israeliten dargebracht (Evang. Matthäi Kap. 2, V. 11). — Römische Soldaten labten Christum auf Golgatha mit Wein und Myrrhen (Evang. Marci Kap. 15, V. 23) und Nicodemus brachte Myrrhe zum Einbalsamieren seines Leichnams (Evang. Joh. Kap. 19, V. 39).

[3]) 2. Mose Kap. 30, V. 23; Kap. 37, V. 25. — Psalmen Kap. 45, V. 9. — Sprüche Salomonis 5, Kap. 7, V. 17. — Hohelied Salomonis 5, Kap. 1, V. 13; Kap. 3, V. 6; Kap. 4, V. 14 und Kap. 5, V. 5 u. 13. — Evang. Marci Kap. 15, V. 23. — Evang. Matthäi Kap. 2, V. 11. — Evang. Johannis Kap. 19, V. 39. — Was in der Bibel als Myrrhe bezeichnet wird, ist nicht dasselbe wie das, was man unter der Myrrhe der Arzneibücher versteht. Holmes, *The Myrrh of Commerce, Ancient and Modern.* Pharmaceutical Journ. **91** (1913), 116.

im Koran, im Papyrus Ebers und in den Werken griechischer, römischer und arabischer Schriftsteller viel genannt und oftmals miteinander verwechselt worden[1]. Nach dem Verschwinden der alten Opferbräuche verringerte sich auch die Verwendung beider Harze. Nur die römisch- und die griechisch-katholische Kirche behielten ihren Gebrauch, namentlich den des Weihrauchs, selbst bei den Gottesgerichten der Inquisition, bei[2].

Mit dem Aufhören der Benutzung als Räucherungsmittel im Altertum beschränkte sich die Verwendung der Myrrhe fortan mehr auf das Gebiet der Arzneikunde, der Parfümerie und der Kosmetik und gewann damit in den Destillier- und Arzneibüchern des Mittelalters erhebliche Bedeutung.

Das destillierte Myrrhenöl war Walter Ryff[3], Valerius Cordus[4] und Conrad Gesner[5] wohl bekannt. In den Arznei- und Spezereitaxen ist es zuerst in der der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 und unter den Arzneibüchern im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgenommen worden.

Beobachtungen über die Gewinnungsweise und Ausbeute von Myrrhenöl wurden im Laufe des 18. Jahrhunderts von

---

[1] Angaben über die Herkunft und Geschichte der Myrrhe und des Weihrauchs befinden sich unter anderm noch in folgenden Schriften: *Papyrus* Ebers der Leipziger Universitätsbibliothek und der königl. Bibliothek zu Berlin. — Herodoti *Historiarum* libri IX. Lib. III, 107. — Theophrasti *Historia plantarum* Lib. IX, cap. 4. — Plutarchi *Moralia Isis et Osiris.* V. 383. — Diodori *Bibliotheca historica* Lib. V, cap. 41 und Lib. XIX, cap. 94. — Luciani *Opera, Drapetui,* p. 1. — Athenaei *Dipnosophistarum* libri XV, p. 101 und 464. — Apulei *Metamorphoseon* Lib. 8 und Lib. 10. — Dioscoridis *De materia medica libri V.* Lib. 1, cap. 24, 78 und 81. Ed. Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 78. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, 15, 16, 30—35 u. Lib. XIV, 15. — Dümichen, Geschichte des alten Aegyptens. In Onckens Allgemeiner Weltgeschichte. Grabpal. d. Petam. Bd. 2, S. 12—34. — *Periplus maris Erythraei.* Lib. IX, cap. 4. — Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean.* London 1807, Vol. 2, p. 316 u. 698. — Chishull, *Antiquitates Asiaticae.* London 1728, p. 71. D. Hanbury, *Science Papers* 1876, p. 378—382. — Vgl. auch Sigismund, Die Aromata. Leipzig 1884, S. 6—13.

[2] Runge, Adjurationen, Exorcismen, Benedictionen bei Gottesgerichten. In Mitteilungen der antiquarischen Gesellschaft in Zürich. Bd. 12 (1859), H. 5, S. 187.

[3] H. Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1545, fol. 275b.

[4] Valerii Cordi *De artificiosis extractionibus. De destillatione oleorum.* Tiguri 1540, p. 216.

[5] Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. Zürich 1555, p. 237.

Fr. Hoffmann[1]), Caspar Neumann[2]), J. R. Spielmann[3]), Thielebein[4]) und später von Braconnot[5]), Pelletier[6]) und Rudolf Brandes[7]) gemacht.

Weihrauchöl.

Wie die geographische Herkunft die gleiche ist, so fällt auch die Geschichte des Weihrauchs mit der der Myrrhe nahezu zusammen, nur scheint der Weihrauch als Kaugewürz und als Räuchermittel noch frühzeitiger als Myrrhe gebraucht worden zu sein. Das Alter dieses Gebrauches deuten außer den schon bei der Myrrhe erwähnten Literaturquellen[8]) auch neuere geschichtliche Forschungen an[9]). Die allgemeinste und größte Verwendung hat der Weihrauch im Religionskultus der meisten Völker des Altertums gefunden. Sein Gebrauch ist auch in den Ritus der römisch- und der griechisch-katholischen Kirche übergegangen. In besonders hohem Ansehen standen Räucherungen mit Weihrauch entweder für sich[10]) oder gemeinsam mit Myrrhe[11]) und anderen Spezereien im Tempeldienste der Hebräer. Diese Waren

---

[1]) Frederici Hoffmannii *Observationes physico-chemicarum selectiores.* Halae 1722. Vol. 1, p. 20.

[2]) Caspar Neumann, Medizinische Chemie. Edit. Kessel. 1749—1755. Bd. 2, S. 375.

[3]) J. R. Spielmann, *Institutiones chemiae praelectionibus academicis accommodatae.* Argentorat. 1763, p. 221.

[4]) Crells Neueste Entdeckungen in der Chemie 2 (1781), 118.

[5]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 18 I. (1809), 149.

[6]) Untersuchungen der Gummiharze. Annales de chimie 68 (1808), 18 und 80 (1811). — Bull. de Pharm. 4 (1812), 54. Schweiggers Journal für Chemie und Physik 5 (1812), 245.

[7]) Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler u. Apotheker. 1819, 125.

[8]) Siehe S. 167 u. 168.

[9]) Cruttendon, in Transactions of the Bombay Geographical Society. Vol. 7 (1846), p. 121. — Chishull, *Antiquitates Asiaticae.* London 1728, p. 65—72. — Harris, *The Highlands of Abyssinia. Description of the Frankincense tree in Guardafui.* London 1844.

[10]) 2. Mose Kap. 30, V. 34. — 3. Mose Kap. 2, V. 1, 2, 15, 16; Kap. 5, V. 11; Kap. 6, V. 15. — 1. Chronica Kap. 10, V. 29. — Hohe Lied Salomonis Kap. 4, V. 14. — Jesaias Kap. 43, V. 23; Kap. 60, V. 6. — Jeremias Kap. 6, V. 20. — Evang. Matthäi Kap. 2, V. 11.

[11]) Siehe S. 167 Note 3 und S. 168 Note 1.

wurden ihnen durch die Phönizier zugeführt[1]). Auch fand um jene Zeit der Austausch des Weihrauchs auf Karawanenwegen nach Persien und Babylonien statt[2]), wie überhaupt der Handel mit Weihrauch und Myrrhe auf den Verkehr der Küstenländer des Roten Meeres einen erheblichen Einfluß hatte.

Herodot[3]), Plutarch[4]), Theophrast[5]) und Athenaeos[6]), später Strabon[7]), Dioscorides[8]) und Plinius[9]), sowie Arrian[10]) bekunden unter anderm in ihren Schriften die Bedeutung des Weihrauchs[11]).

Das destillierte Weihrauchöl war schon zur Zeit des Valerius Cordus bekannt, fand aber in der Literatur selten Berücksichtigung. In den Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts ist Weihrauch nur als einer der vielen Bestandteile bei der Destillation der zusammengesetzten Balsame erwähnt worden, unter anderm auch von Gesner[12]). Weihrauchöl findet sich als *Oleum thuris* zuerst in der Apothekertaxe der Stadt Berlin vom Jahre 1574 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589.

Die älteren Untersuchungen des Weihrauchs über den Gehalt an ätherischem Öl, sowie über die Eigenschaften des Öles wurden meistens gemeinsam mit den gleichen Untersuchungen des Myrrhenöles gemacht und auf die bedeutenderen ist auf S. 168 und 169 verwiesen worden.

---

[1]) S. 7. — Movers, Das phönicische Altertum. 1856. Bd. 3, S. 99 u. 299.

[2]) Sprenger, Die alte Geographie Arabiens. Bern 1875, S. 212, 218, 219, 230, 264, 282, 284, 299, 308.

[3]) Herodoti *Historiarum* libri IX. Editio Rawlinson 1858. Vol. 2, p. 488.

[4]) Flückiger, Pharmakognosie. 1891, S. 50.

[5]) Theophrasti *Eresii Opera quae supersunt omnia. Historia plantarum* Liber IV, cap. 4 und Liber IX, cap. 4. — Editio Wimmer Vol. 1, p. 66 u. 143.

[6]) Athenaei *Dipnosophistarum libri* XV, p. 253, 289 u. 309.

[7]) Strabonis *Geographica.* Lib. 16, cap. 4. — Meyer, Botanische Erläuterungen zu Strabo. Königsberg 1852, S. 137—139. — Meyers Geschichte der Botanik. Königsberg 1855. Bd. 2, S. 88.

[8]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. Vol. 1, p. 24.

[9]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, p. 41. Editio Littré, S. 489.

[10]) *Periplus maris Erythraei.* In Caroli Mülleri *Geographi Graeci minores.* Paris 1855. Vol. 1, S. 264—265.

[11]) Hebräisch *Lebonah,* lateinisch *Thus* (von *θύειν,* opfern).

[12]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555, p. 163.

Spezielle Beobachtungen über die Bestandteile des Weihrauchs und über das Öl haben Joh. E. Baer[1]) im Jahre 1787 und Johnston[2]) im Jahre 1839 veröffentlicht. Die erste Untersuchung des Öles machte Stenhouse[3]) im Jahre 1840.

Elemiöl.

Die aus der Zeit der Römer herrührenden Angaben über Elemi beruhen wesentlich auf Vermutungen[4]). In Europa scheint Elemi im Laufe des 15. Jahrhunderts bekannt geworden[5]) und für äußere Heilmittel in Gebrauch gekommen zu sein[6]), indessen in so vereinzelter Weise, daß zur Zeit des Valerius Cordus über das „*Resina elemnia*" wenig bekannt war[7]). Eine regelmäßige Zufuhr von philippinischem Elemi nach Europa scheint erst ungefähr seit dem Jahre 1820 stattgefunden zu haben[8]).

Das destillierte Elemiöl wurde in die *Pharmacopoea Augustana* des Jahres 1613 aufgenommen, ebenso in die Frankfurter Pharmakopöe des Jahres 1649[9]).

Die erste Bestimmung der bei der Destillation erhaltenen Ausbeute an ätherischem Öle machte Caspar Neumann[10]) um das Jahr 1730; später haben Manjeau[11]) und Bonastre[12]) diese Untersuchung wiederholt.

---

[1]) *Dissertatio.* Erlangae 1787.

[2]) Philosoph. Transact. London 1839, 301.

[3]) Liebigs Annalen 35 (1840), 306.

[4]) Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl., S. 88. — Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia*, p. 147.

[5]) Monardes, *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias occidentales qui sirven en medicina.* Sevilla 1574. — Editio Clusii 1593, p. 315. — W. Piso, *Historia naturalis et medica occidentalis* 1658, p. 122. — Ray, *Historia plantarum* 1704. Vol. 3. *Appendix* p. 60 u. 67. — B. Pomet, *Histoire des drogues.* Paris 1694, p. 261.

[6]) Winkelmann, Urkundenbuch der Universität Heidelberg 1886. I, 125. 32. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876, S. 26. — Flückiger, Die Frankfurter Liste 1872, S. 16.

[7]) Valerii Cordii *Historia stirpium.* Lib. 4, cap. 97, p. 208.

[8]) Arch. der Pharm. 17 (1826), 72.

[9]) Schröder, *Pharmacopoea medico-physica.* Ulm 1649, p. 194.

[10]) Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749. Vol. 2, S. 403—405.

[11]) Journ. de Pharm. 10 (1824), 199.

[12]) Journ. de Pharm. 9 (1823), 45—49. Trommsdorffs Neues Journal d. Pharm. 7 I. (1823), 368.

Linaloeöl.

Seit dem 18. Jahrhundert sind wohlriechende Hölzer aus Mexiko und Französisch Guayana unter dem Namen Aloeholz in den Handel gelangt, weil man sie anfangs für identisch mit dem früher bekannten Aloeholz[1]) hielt. Mexikanisches

[1]) Der Name Aloeholz oder Adlerholz scheint im Altertum ein Kollektivname für wohlriechende Hölzer verschiedener Herkunft (vgl. J. Möller, Lignum Aloës und Linaloeholz. II. Mitteil., Pharm. Post 1898) gewesen zu sein, hauptsächlich aber dem harzreichen Holze von *Aquilaria agallocha* Roxb. (Familie der *Thymelaeaceae*) gegolten zu haben. Es gehörte mit dem Sandelholz zu den schon im Altertum gebrauchten Spezereien. Bei den Indern hieß es „*Ahalia*“ oder „*Ahaloth*“, bei den Griechen ἀλόης auch ἀγάλλοχον. Die Araber nannten es *al-oed* „das Holz“ oder *agaluchin*. Diese Bezeichnung gab Veranlassung zu der portugiesischen: *pao de aquila*, diese wieder zu der lateinischen *lignum aquilae*; (Boorsma, Über Aloeholz und andere Riechhölzer. Bull. du Départ. de l'Agriculture aux Indes Néerlandaises. Nr. VII. [Pharmacologie III] Buitenzorg 1907, S. 1, Anm. 4.) — Sprüche Salomonis Kap. 7, V. 17. In Luthers (Psalm 45, V. 9. Hohe Lied Salomonis Kap. 4, V. 14. — Evang. Johannis Kap. 19, V. 39 usw.) und den englischen Bibelübersetzungen ist es mit Aloeholz übersetzt worden. Sein Wert ist im Altertum sehr hoch gewesen, sodaß es zu den kostbarsten Geschenken gehörte. Aus ägyptischen Urkunden, welche 17 Jahrhunderte vor der christlichen Zeitrechnung datieren, ergibt sich, daß Aloeholz, Sandelholz und Cassiarinde auch bei den alten Ägyptern in hoher Wertschätzung standen und auf dem Seewege über das Rote Meer bezogen wurden. (Lieblein, Handel und Schiffahrt auf dem Roten Meere in alten Zeiten. Christiania 1886, S. 31.) Erst zur Zeit der Kreuzzüge scheint Aloeholz in den Mittelmeerhandel gelangt zu sein. Während der Herrschaft der oströmischen und später der griechischen Kaiser in Konstantinopel und zur Blütezeit des Levantehandels gehörte es zu den gangbaren Spezereien des Orients (W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelmeer. 1879. Bd. 1, S. 181, 191, 256, 418, 423; Bd. 2, S. 9, 153, 559.) Marco Polo fand das Holz um das Jahr 1290 als einen der vornehmsten Wohlgerüche in China und Indien. (*Le livre de Marco* Polo. Edition Pauthier. Paris 1865, p. 532.) Ein seit dem 16. Jahrhundert unter dem malayischen Namen *Kalambak* von Cochinchina und Siam in den Handel gebrachtes Aloeholz stammt von dem der Familie der Leguminosen angehörenden Baume *Aloexylon agallochum* DC. Dessen Holz hat mit dem der *Aquilaria agallocha* Roxb. Ähnlichkeit und war lange Zeit als *Lignum aloes* oder *Lignum Agalli veri* für Parfümerie- und arzneiliche Zwecke in Gebrauch. Echtes Aloeholz ist nach Möller geruchlos, enthält also kein ätherisches Öl. Ein unter den destillierten Ölen einer Spezereitaxe der Stadt Ulm vom Jahre 1596 genanntes *Oleum ligni aloes* (Reichard, Beiträge zur Geschichte der Apotheken. Ulm 1825, S. 208) muß daher aus einem anderen Holze destilliert worden sein.

Als echtes Aloeholz ist auch dasjenige von Gonystylus Miquelianus T. et B. anzusehen. (Fam. der Thymelaceen.) In europäischen Ländern ist Aloeholz nicht mehr in Gebrauch, es findet jedoch in Britisch-Indien, in China und im niederländischen Archipel auch heute noch ausgedehnte Verwendung. (Boorsma loc. cit., S. 2.)

Linaloeöl wurde zuerst im Jahre 1866 von Mexiko nach Frankreich und 1867 nach London[1]) eingeführt. Guayana-Linaloeholz kam in den siebziger Jahren zum ersten Male nach Marseille, wo es auf Öl verarbeitet wurde. Das Öl wird in Cayenne selbst erst seit 1893 destilliert.

Cascarillöl.

Die Cascarillrinde scheint in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts von den Bahamainseln, wo die Stammpflanze *Croton eluteria* Bennett einheimisch ist, nach Europa gebracht zu sein[2]). Die Rinde wurde von den Ureinwohnern der genannten Inseln zu Räucherungen und als Zusatzmittel zu Tabak gebraucht. Gegen Ende desselben Jahrhunderts wurde die Rinde in Deutschland medizinisch verwendet. In der Taxe der Apotheken von Minden von 1691 wird sie als *Cortex Chinae de China nova* und in der Taxe von Gotha aus dem Jahre 1694 als *Cortex Chinae novae seu Schacorillae* aufgeführt[3]).

Cascarillöl ist zuerst in der *Taxa universalis*, Nürnberg 1747, unter der Bezeichnung *Oleum Schaquerillae* genannt[4]). Angaben über Ausbeute an ätherischem Öl und dessen spezifisches Gewicht machte Trommsdorff[5]) i. J. 1833.

Mastixöl.

Mastix gehört zu den schon im Altertum besonders zu Räucherungen, Einbalsamierungen und zur Geschmacksverbesserung des Weines gebrauchten Gewürzen und ist mit diesen vielfach gemeinsam in der Literatur erwähnt worden[6]). Auch im

---

[1]) Vgl. E. M. Holmes, Perfum. Record 1 (1910), 57.

[2]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia* II. Ed., p. 561.

[3]) Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl., S. 612.

[4]) G. Fendler, Inaug. Dissertat. Rostock 1900, S. 2.

[5]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 26 II. (1833), 136.

[6]) Hesekiel Kap. 27, V. 17. — Herodoti *Historiarum* libri. Lib. IV, 177. — Theophrasti *Historia plantarum*, Lib. IX, cap. 1 und 4. — Plinii *Naturalis historiae libri*. Lib. XII, cap. 36. Editio Littré Vol. 1, p. 487. — Plutarchii *Moralia, Isis et Osiris*. Editio Parthey. 1850, p. 143 und 276. — Avicennae *Libri in re medica omnes*. Venetiis 1546. Lib. 11, cap. 462. — Palladii *De re rustica*. Editio Nisard. 1877, S. 626.

Mittelalter zählte der Mastix von Chios, Cypern[1]) und Samos[2]) zu den geschätzten Spezereien, er wurde als Kaumittel und zur Bereitung zusammengesetzter Balsame vielfach gebraucht und ist daher in arabischen und in späteren Arznei- und Destillierbüchern meistens unter den Namen *Granomastice*[3]), zuweilen auch gemeinsam oder in Verwechslung mit Weihrauch als *Thus* berücksichtigt worden[4]).

Destilliertes Mastixöl, und zwar wahrscheinlich durch trockene Destillation gewonnenes, findet sich zuerst um die Mitte des 15. Jahrhunderts erwähnt[5]). Solches empyreumatisches Mastixöl ist auch in der Inventur der Ratsapotheke zu Braunschweig vom Jahre 1518 verzeichnet[6]). Ryff[7]) und Gesner[8]) destillierten Mastix mit Wein. In Apothekertaxen ist Mastixöl zuerst in der von Berlin vom Jahre 1574, in Arzneibüchern in der *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1580 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden. Später kam das Öl nahezu ganz außer Gebrauch. Neuerdings wird es in der Türkei zur Herstellung eines Likörs verwendet.

Gurjunbalsamöl.

In Indien war Gurjunbalsam schon seit langer Zeit in Gebrauch. In Europa wurde die Aufmerksamkeit auf den Gurjunbalsam im Jahre 1811 durch Franklin[9]) und im Jahre 1813 durch

---

[1]) W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 2, S. 617.

[2]) *Geographie d'Edrisi, traduite par Amédée Jaubert* 1836. Tom. 2, p. 27. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1856. Bd. 3, S. 299.

[3]) Guérard, *Polyptique de l'abbé* Irminon. Paris 1844. Tom. 2, p. 336. — Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. und 13. Jahrhundert. Im Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissensch. zu Wien. 42 (1863), 110—162. (Haeser, Geschichte der Medizin 1875. Bd. 3, S. 663).

[4]) Über die Geschichte des Mastix siehe auch: Dr. H. Banning, „Die wirtschaftliche Bedeutung der Pistazienbäume in der Türkei", Arch. f. Wirtschaftsforschung im Orient 1917, Heft 3/4.

[5]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Venetii 1488. Index.

[6]) Flückiger, Pharmakognosie. 1891, S. 119.

[7]) Gualtherius Ryff, New gross Destillirbuch. 1545, fol. 181.

[8]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1550, p. 237.

[9]) Franklin, *Tracts on the dominions of Ava.* London 1811, p. 26.

Wm. Ainslie[1]) gelenkt, indessen wurde seine Herkunft und Gewinnungsweise erst um das Jahr 1827 durch Wm. Roxburgh[2]) genau beschrieben. Die dem Copaivabalsam ähnliche Wirkung des Gurjunbalsams war in Indien schon seit dem Jahre 1812 durch den Arzt O'Shaughnessy[3]) bekannt geworden. Auch gewann der Balsam in Indien einen bedeutenden Ruf als Mittel gegen Lepra (Aussatz) und später in England in der Dermatologie[4]).

Ladanumöl.

Das schon im Altertum[5]) als Räucher- und Einbalsamierungsmittel gebrauchte Ladanumharz ist ein Exsudat der in Kleinasien, auf Kreta, Cypern und einigen anderen Inseln an der Küste Kleinasiens einheimischen Sträucher *Cistus creticus* L., *Cistus ladaniferus* L. (Familie der *Cistaceae*) und anderer. Es war bis zum Anfange des vorigen Jahrhunderts eine ihres Wohlgeruches halber geschätzte, offizinelle Droge und ist neben den seit alters bekannten Spezereien Storax, Myrrhe und Weihrauch in der Literatur oft erwähnt[6]) und mehrfach, besonders in den Bibelübersetzungen mit Galbanum verwechselt worden[7]). Nachdem es zeitweilig außer Gebrauch gekommen war, wird es neuerdings wieder mit Vorliebe in der feinen Parfümerie verwendet.

Das anfangs mit Wein oder Weingeist *(aqua vitae)* destillierte Ladanumöl war schon Walter Ryff[8]), Conrad Gesner[9]),

---

[1]) Wm. Ainslie, *Materia medica of Hindoostan.* Madras 1813, p. 186.

[2]) Roxburgh, *Plants of the coast of Coromandel* 1828. Vol. 3, p. 10 und tab. 113.

[3]) *Bengal Dispensatory,* Calcutta. 1842, p. 22.

[4]) Pharmaceutical Journal III. 5 (1875), 729.

[5]) Herodoti *Historiarum libri novem.* Lib. III, 107, 112.

[6]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, cap. 37 und 44. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Lib. I, cap. 23. Edit. Kühn-Sprengel 1829, S. 120. — Doüet d'Arcq, *Comptes de* l'Argenterie *des rois de France.* 1851, p. 19. — Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 2, S. 614. — Schrader, Monatsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften 1881, 413. — Thiselton Dyer, Pharmaceutical Journal III. 15 (1884), 301 und 16 (1885), 386 und 779.

[7]) W. Smith, *Dictionary of the Bible.* London. Vol. 2 (1863), p. 450. — Rosenmüller, Handbuch der biblischen Altertumskunde. Bd. 4 (1830), S. 156.

[8]) Gualtheri Ryff, New gross Destillirbuch. 1545, fol. 179.

[9]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555, p. 237.

Hieronymus Rubeus[1]) und Porta[2]) bekannt. Es wurde in Arzneibüchern zuerst in das *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 und in die *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1613 aufgenommen.

Weißzimtöl.

Die Weißzimtrinde von *Canella alba* Murray wurde anfangs, als sie mit anderen Drogen aus der neuen Welt nach Europa gebracht wurde, für eine Zimtrindenart gehalten, später aber mit anderen arzneilich gebrauchten Rinden verwechselt, so besonders mit der Wintersrinde von *Drimys Winteri* Forst. Clusius[3]) in Leyden beschrieb die Canellarinde im Jahre 1605, Dale[4]) erwähnte im Jahre 1690 ihre Verwechslung mit der Wintersrinde, und Pomet[5]) verwechselte im Jahre 1694 die Canellarinde mit der von *Cinnamodendron corticosum* Miers[6]) von St. Thomas, die später mehrmals für Wintersrinde gehalten worden ist, so noch auf der Pariser Ausstellung im Jahre 1855.

Das ätherische Öl der Canellarinde wurde wahrscheinlich zuerst im Jahre 1707 von Sloane in England und dann im Jahre 1820 von Henry[7]) destilliert, scheint indessen keine Anwendung gefunden zu haben. Es wurde von Meyer und von Reiche[8]) im Jahre 1843, später von Bruun[9]) und von Williams[10]) untersucht.

---

[1]) Hieronymi Rubei Ravennatis *De destillatione liber, in quo stillatitiorum liquorum, qui ad medicinam faciuntur, methodus ac vires explicantur.* Basiliae 1581. Cap. 5, fol. 146.

[2]) Portae *Magiae naturalis libri viginti.* 1564, 387.

[3]) Caroli Clusii *Exoticorum libri decem.* Antverpiae 1605, p. 78.

[4]) Dale, *Pharmacologia seu manuductio ad Materiam medicam.* London 1693, p. 432.

[5]) Pierre Pomet, *Histoire générale des Drogues.* Paris 1694. Tom. 1, p. 130.

[6]) *Annals and Magazine of Natural History,* May 1858. — Miers, *Contributions to Botany.* Vol. 1, p. 121. — Grisebach, *Flora of the British West Indian Islands.* Vol. 1, p. 109.

[7]) Trommsdorffs Taschenbuch f. Chemiker und Pharmazeuten 24 (1821), 101. — Berlin. Jahrbuch d. Pharm. 24 (1821), I. 166.

[8]) Liebigs Annalen 47 (1843), 224.

[9]) Proceed. Wisc. Pharm. Assoc. 1893, 36.

[10]) Pharm. Rundschau (Neuyork) 12 (1894), 183.

Nelkenöl.

Die Nelken gehören mit dem Zimt, der Muskatnuß und dem Pfeffer zu den am längsten bekannten Gewürzen[1]) und sind als solche in der chinesischen, der indischen und der Sanskrit-Literatur erwähnt worden[2]), sonderbarerweise aber nicht in der ägyptischen und hebräischen. In der europäischen Literatur scheinen sie zuerst in der römischen genannt worden zu sein[3]).

Unter den Geschenken, die der römische Kaiser Constantin um das Jahr 315 an den Bischof Silvester sandte, befanden sich unter anderen Gewürzen auch *„Cariophylae"*[4]) und in der um das Jahr 545 verfaßten *Christiana topographia* des Kosmas Indiopleustes werden Nelken als aus China und Ceylon kommende Ware aufgeführt[5]).

Der um dieselbe Zeit lebende römische Arzt Alexander Trallianus[6]) benutzte die damals in Rom vielgebrauchten Nelken auch als Arzneimittel, und der ein Jahrhundert später lebende griechische Arzt Paulus Aeginatas beschrieb sie als Gewürz und Arzneimittel[7]). Dies ist im weiteren aus der Literatur des 8., 9. und 10. Jahrhunderts ersichtlich[8]), nur bestand im Abend-

---

[1]) Vgl. auch: *Cloves, A note on their history and distribution.* Perfum. Record 7 (1916), 20.

[2]) Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 90 und 99; Bd. 2, S. 593. — Schumann, Beiträge zur Kenntnis der Etymologie und Geschichte der Gewürznelke. Jahrbuch des botanischen Gartens und Museums in Berlin. Bd. 3 (1881—1884), S. 119—140.

[3]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Liber XII, cap. 15. *„Est etiam nunc in India piperis grani simile quod vocatur garyophyllon, grandius fragiliusque. Tradunt in Indico luco id gigni. Advehitur odoris gratia."*

[4]) *Liber pontificalis, seu de gestis Romanorum Pontificum.* Romae 1724. Vol. 1, p. 94. — Editio Duchesne. Paris 1886. Vol. 1, p. 177.

[5]) *Christiana topographia.* Editio Migne, *Patrologiae cursus completus. Series Graeca* 1850. Bd. 88, S. 446.

[6]) Alexandri Tralliani *Opera.* Editio Puschmann. Bd. 1, S. 430 und 613; Bd. 2, S. 290 u. 545.

[7]) *„Caryophyllum quasi dicas nucifolium, . . . ex India veluti flores cujusdam arboris festucacei et nigri sunt . . . odorati acres."* Pauli Aeginati *Opera, a* Joanne Guintero Andernaco *conversa.* Lib. VII: *De re medica,* cap. 3, p. 299b. — *Compendii medici septem.* Editio Paris 1532.

[8]) Benedictus Crispus, *Poematicum medicum.* Editio Migne, *Patrologiae cursus.* 1850, Vol. 89. — Pardessus, *Diplomata, Chartae* etc. Paris 1849. Vol. 2, p. 309. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels. 1879. Bd. 1, S. 99. — *Recueil des historiens des croisades.* Lois 1843, S. 173.

lande für lange Zeit Unsicherheit über ihre Abstammung. Die Molukken und deren Produkte wurden erst besser bekannt nach der Eröffnung des direkten Seeweges durch die Portugiesen zu Ende des 15. Jahrhunderts und besonders durch die Reiseberichte von Ludowicio de Barthema von Bologna[1]) und dem Gefährten Magellans, Pigafetta[2]), welche beide die Nelkenbäume und die Einsammlung des Gewürzes, jener im Jahre 1504, dieser im Jahre 1521, aus eigner Anschauung schilderten.

Vom Beginn des 16. bis zu dem des 17. Jahrhunderts lag der Nelkenhandel nahezu gänzlich in den Händen der Portugiesen. Nach deren Vertreibung durch die Holländer im Jahre 1605 versuchten diese ihn für sich zum Monopol zu machen. Zu diesem Zwecke zerstörten sie die Nelkenpflanzungen auf den Molukken mit Ausnahme der auf der Insel Amboina befindlichen[3]).

Es gelang aber dem französischen Gouverneur der Inseln Bourbon und Mauritius, Poivre, im Jahre 1769 Nelken- und Muskatnußbäume von Amboina aus dorthin zu verpflanzen[4]). Von dort aus gelangten solche 1793 auch nach französisch Guyana (Cayenne), Martinique, St. Vincent, Domingo und Trinidad und nahezu um dieselbe Zeit auch nach Zanzibar[5]).

Nach Europa scheinen Nelkenbäumchen als Zierpflanze zu Anfang des 16. Jahrhunderts nach Venedig gekommen zu sein[6]). Bei den hohen Preisen der Nelken kamen schon zu Anfang des 15. Jahrhunderts die nach dem Abpflücken der Blüten abge-

---

[1]) W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 2, S. 296.

[2]) Ramusio, *Raccolta delle navigationi et viaggi.* Venetia 1554, fol. 404b. *Edit. Hakluyt Society,* London 1874, p. 134.

[3]) Hasskarl, Neuer Schlüssel zu Rumpfs *Herbarium amboinense.* 1866. Vol. 2, S. 17.

[4]) Tessier, *Sur l'importation du giroflier des Moluques aux Isles de France, de Bourbon et de Sechelles, et de ces isles à Cayenne. Observations sur la physique.* Paris. Juillet 1779.

[5]) *Las Colonias españoles, Islas Filipinas.* Madrid 1880, S. 72 u. 122. — Guillain, *Documents sur l'histoire, la géographie et le commerce de l'Afrique orientale.* Paris 1856. Tom. 3, p. 318. — Annales de Chim. et Phys. I. 7 (1790), 1—21.

[6]) Conrad Gesner, *Horti Germaniae.* 1562, fol. 288.

schnittenen aromatischen Blütenstiele in den Handel[1]); diese scheinen aber hauptsächlich zur Verfälschung des Nelkenpulvers gedient zu haben[2]), indessen erwähnt Porta in seinen Schriften auch ein aus Nelkenstielen destilliertes Öl[3]).

Das Nelkenöl scheint zuerst im 15. Jahrhundert destilliert worden zu sein, wahrscheinlich aber, wie andere Gewürzöle, mit Wein oder unter Zusatz von Weingeist. Diese Destillationsweise wurde von Walter Ryff[4]), von Conrad Gesner[5]) und von Adam Lonicer[6]) und anderen beschrieben. Gesner erwähnt auch die Destillation des Öles *„per descensum“*[7]). Das reine Öl wurde aber bald darauf von Valerius Cordus[8]), von Winther von Andernach[9]) und von Porta[10]) destilliert. In der ersten Ausgabe der *Pharmacopoeia Augustana* vom Jahre 1564 wird Nelkenöl bei der Aufzählung der *„Olea aromatica“* erwähnt. Im *Dispensatorium Noricum* fand es erst in der Ausgabe vom Jahre 1589 Aufnahme. In Apothekertaxen wurde es zuerst in der der Stadt Berlin vom Jahre 1574 angeführt[11]).

---

[1]) Pegolotti, *Della decima e delle altre gravezze imposte dal comune di Firenze.* 1766. Vol. 3, p. 98. — Luciano Banchi, *I porti della maremma Senese durante la republica.* Archivio storico italiano. XII. parte 2 (1880), p. 90. — Bonaini, *Statuti inediti della città di Pisa.* Firenze 1857. Vol. 3, p. 106. — Henschel, Janus. Breslau 1846. Bd. 1, S. 40.

[2]) Baader, Nürnberger Polizeiverordnungen aus dem 13. bis 15. Jahrhundert. 1861, S. 19 und 139. — Flückiger, Zur älteren Geschichte der Pharmazie in Bern. Schaffhausen 1862, S. 21.

[3]) Baptistae Portae *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* Edit. Romae. 1608, p. 75.

[4]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1545, fol. 88.

[5]) Euonymi Philiatri Köstlicher theurer Schatz. Zürich 1555, p. 227, 232. Editio 1557, p. 288.

[6]) Adami Loniceri Kräuterbuch und künstliche Conterfeyungen. Editio Peter Uffenbach. 1551, S. 546.

[7]) Euonymi Philiatri Köstlicher theurer Schatz. Editio 1557, p. 288.

[8]) Val. Cordus, *De artificiosis extractionibus liber.* Argentorati 1561, p. 266.

[9]) Guintheri Andernaci *Liber de veteri et nova medicina.* Basiliae 1571, fol. 630—635.

[10]) Jo. Baptistae Portae *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* Antverpiae 1567, p. 184 u. 379.

[11]) *Estimatio materiae medicae utriusque genus . . . in gratiam et usum publicum civitatum Marchiae Brandenburgensis. Autore* Matthaeo Flacco. Berolini anno 1574.

Die Ausbeute der Nelken an destilliertem Öl bestimmten Boerhave[1], Friedr. Hoffmann[2], Caspar Neumann[3] und H. Trommsdorff[4]. Boerhave machte darauf aufmerksam, daß bei der Destillation wesentlich deshalb verschiedene Ausbeuten erhalten würden, weil die Nelken manchmal durch ausdestillierte und wieder getrocknete Nelken verfälscht seien[5].

Bonastre[6] erkannte im Jahre 1827 die saure Natur des Nelkenöls und untersuchte die mit Alkalien entstehenden salzartigen Verbindungen des Eugenols. Ettling und Liebig[7] wiesen zuerst darauf hin, daß neben der „Nelkensäure" noch ein indifferenter Körper im Öle enthalten sei. An den älteren Untersuchungen, die sich meist nur auf das Eugenol erstreckten, beteiligten sich hauptsächlich Dumas (1833)[8], Böckmann (1838)[9], Calvi (1856)[10], Brüning (1857)[11], Williams (1858)[12], Hlasiwetz und Grabowski (1866)[13] und Erlenmeyer (1866)[14].

Cajeputöl.

Das Cajeputöl scheint erst zur Zeit der Besitznahme der Molukken durch die Holländer zu Anfang des 17. Jahrhunderts nach Europa gelangt zu sein. Die ersten genauen Nachrichten über die Herkunft dieses Öles wurden durch den in Amboina

---

[1] Hermannus Boerhave, *Elementa chemiae, quae anniversario labore docuit in publicis privatisque scholis.* 1732. Vol. 2, p. 114.

[2] Frederici Hoffmannii *Observationum physico-chemicarum selectiorum.* 1722. Vol. 1, p. 11. — *De caryophyllis aromaticis.* Halae 1701.

[3] Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749.

[4] Trommsdorffs Journ. der Pharm. **23** II (1814), 23.

[5] Pfaff, System der *Materia medica.* **6** (1821), 433.

[6] Journ. de Pharm. II. **13** (1827), 464 u. 513; Poggendorffs Annalen **10** (1827), 609 u. 611.

[7] Liebigs Annalen **9** (1834), 68.

[8] Ann. de Chim. et de Phys. II. **53** (1833), 165. — Liebigs Annalen **9** (1834), 68.

[9] Liebigs Annalen **27** (1833), 155.

[10] Ebenda **99** (1856), 242.

[11] Ebenda **104** (1857), 202.

[12] Ebenda **107** (1858), 238.

[13] Ebenda **139** (1866), 95.

[14] Zeitschr. f. Chemie **9** (1866), 95.

lebenden Pastor Valentyn[1]) und durch den als angesehenen Kaufherrn ebendort ansässigen und im Jahre 1702 gestorbenen Georg Eberhard Rumpf von Hanau bekannt. Dieser war ein eifriger Pflanzensammler und Verfasser der ersten Flora der Insel Amboina[2]). Nach Rumpfs Angabe[3]) waren die Malayen und Javaner lange vor der Besitznahme der Molukken, der Banda- und der Sundainseln mit dem Cajeputöl bekannt und brauchten es als schweißtreibendes Mittel. In Europa scheint das Öl anfangs keine Verwendung gefunden zu haben. Die ersten Angaben über eine solche stammen von einem Arzte J. M. Lochner in Nürnberg und dem Apotheker Joh. Heinr. Link in Leipzig. Der erstere erwähnte das Öl im Jahre 1717[4]), der letztere hatte es um dieselbe Zeit als Novität von einem aus Ostindien zurückgekehrten Schiffsarzte gekauft[5]). Seitdem fand das Cajeputöl auch in Deutschland arzneiliche Benutzung, Einführung in Apotheken[6]) und Erwähnung in Apothekertaxen und Arzneibüchern. Es blieb indessen noch für längere Zeit selten und teuer[7]), und erst um das Jahr 1730 scheinen größere Mengen des Öls über Amsterdam in den europäischen Handel gelangt zu sein[8]). Es wurde in Deutschland zuerst *Oleum Wittnebianum* genannt nach einem Kaufmann E. H. Wittneben aus Wolfenbüttel, der viele

---

[1]) *Verhandl. van der Geschiedenissen en Zaaken in Amboina.* Vol. 3, p. 193.

[2]) G. E. Rumphii *Herbarium amboinense, plurimas complectens arbores frutices, herbas, plantas terrestres et aquaticas, quae in Amboina et adjacentibus reperiuntur insulis . . . (Het Amboinsche Kruid boek).* Dieses Werk wurde erst 40 Jahre nach dem Tode Rumpfs von dem Professor der Botanik Johann Burmann in Amsterdam in 6 Foliobänden mit 587 Tafeln vom Jahre 1741—1755 herausgegeben. Darin über Cajeputöl Bd. 2, S. 72.

[3]) Ebenda Bd. 2, Kap. 26.

[4]) *Academiae Natural. Curiosor. Ephemerides Centuri* V, VI. Nürnberg 1717, p. 157.

[5]) Sammlung von Natur und Medizin, wie auch von Kunst- und Literaturgeschichten. Leipzig und Budissin. 1719, S. 257.

[6]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876, S. 88 u. 90.

[7]) Abraham Vater, *Catalogus variorum exoticorum rarissimorum.* Wittenbergae 1726.

[8]) Schendus van der Beck, *De Indiae rarioribus. Acta natural. Curiosor.* Vol. 1. *Appendix* 1725, p. 123.

Jahre in Batavia gelebt und das Öl in deutschen Schriften als wertvolles Heilmittel empfohlen hatte[1]).

In Frankreich und England fand das Cajeputöl erst im Anfange des vorigen Jahrhunderts Anwendung.

Die ersten näheren Angaben über die einfache Destillationsweise des Cajeputöls auf den Molukken stammen von dem französischen Reisenden Labillardière[2]), der die Insel Buru im Jahre 1792 besuchte. Die Benutzung kupferner Destillierblasen und Kühlrohre führte zu der fernerhin beibehaltenen Grünfärbung des Öles durch einen geringen Kupfergehalt. Die Ursache dieser Färbung wurde zuerst von den Apothekern Hellwig[3]) in Stralsund im Jahre 1786, Joh. Friedr. Westrumb[4]) in Hameln im Jahre 1788 und Trommsdorff[5]) in Erfurt im Jahre 1795 nachgewiesen[6]).

Eucalyptusöl.

Das am längsten bekannte Eucalyptusöl ist das von *Eucalyptus piperita* Sm. Es wurde 1788 von dem Wundarzt D. Considen[7]) hergestellt, der über das Öl an Sir Josef Banks schrieb und gleichzeitig eine Probe davon einsandte. Dasselbe Öl wird 1790 von J. White[8]) erwähnt. Im Jahre 1853 wurde von dem Botaniker Ferdinand von Müller[9]) der Regierung von

[1]) Für diese Bezeichnung des Öles trug wesentlich bei die unrichtige Angabe in dem von I. C. Götz im Jahre 1731 in Nürnberg veröffentlichten „*Commercium litterarium*", in welchem Wittneben als Entdecker des Cajeputöles genannt wird. Dieser Irrtum wurde erst 20 Jahre später in der in Note 4 auf Seite 178 erwähnten Dissertation Martinis berichtigt.

[2]) *Travels in the East Indian Archipelago.* London 1868, p. 282.

[3]) Crells Chem. Annalen **1786** II, 141.

[4]) Joh. F. Westrumb, Kleine physikalisch-chemische Abhandlungen Leipzig 1788. Bd. 2, Heft 1.

[5]) Trommsdorffs Journ. der Pharm, 2 I. (1795), 115.

[6]) Einige frühere Arbeiten über das Cajeputöl sind: D. Martini, *Dissertatio epistolaris, qua de oleo Wittnebiano seu Kajeput ejusque saluberrimis effectibus exponit.* Guelpherb. 1751. — Joh. Fr. Cartheuser, *De oleo cajeputi. Dissertatio physico-chemica.* Erfurt 1754.

[7]) Maiden, Chemist and Druggist **66** (1905), 220. — Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 28.

[8]) *Journal of a Voyage to New South Wales by* John White. *Surgeon-General to the Settlement, published* 1790.

[9]) Ferd. v. Müller, *Eucalyptographia.* Melbourne 1879. — Ferd. v. Müller, *Select Extra-Tropical Plants.* IX. Edit. Melbourne 1895, p. 184.

Victoria die Destillation der Blätter der Eucalypten empfohlen. Bosisto[1]), der Destillationsversuche mit getrockneten Blättern in London gemacht hatte, setzte die erste Fabrik in Australien im Jahre 1854 in Betrieb[2]) und ist deshalb als der Begründer dieser jetzt so umfangreichen Industrie anzusehen.

In den deutschen Handel kam australisches Eucalyptusöl, ohne botanische Herkunftsbezeichnung, um das Jahr 1866. Es dürfte wohl größtenteils das Destillat von *Eucalyptus amygdalina* gewesen sein.

Eucalyptus globulus war im Jahre 1792 von Labillardière auf Tasmania entdeckt und im Jahre 1856 durch Ramel in Europa eingeführt worden[3]). Das Öl dieser Spezies wurde im Großen zuerst in Südfrankreich, Algier und Kalifornien gewonnen und bildet erst seit Anfang der achtziger Jahre einen regelmäßigen Handelsartikel.

Corianderöl.

Die nahezu in allen Klimaten kultivierte Corianderpflanze, *Coriandrum sativum* L., war schon in der vorchristlichen Zeit als Küchengewürz in Gebrauch[4]). Als solches ist die Corianderfrucht in Sanskritschriften, in der Bibel[5]) und in späteren römischen Schriften mehrfach erwähnt worden[6]). Auch sind Corianderfrüchte in altägyptischen Grabdenkmälern aus dem 10. vorchristlichen Jahrhundert unter Opfergaben aufgefunden worden[7]).

---

[1]) Bosisto, *Transact. Royal Soc. Victoria* 1861—64.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1886, 13.

[3]) Bentley, *On the characters, properties and uses of Eucalyptus Globulus.* London 1854. — Sawer, *Odorographia.* London 1894. Vol. 2, p. 241.

[4]) Prosper Alpinus, *De plantis Aegypti liber.* Venetii 1591. Cap. 42, p. 61.

[5]) 2. Mosis Kap. 16, V. 31. — 4. Mosis Kap. 11, V. 7.

[6]) Theophrasti *Opera quae supersunt omnia. Historia plantarum.* Lib. 6. 4. Editio Wimmer. 1866, p. 117. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel 1829, p. 410. — Plinii *Naturalis historiae.* Lib. XIX, 35 und XX, 82. Editio Littré. Vol. 1, p. 729 und Vol. 2, p. 33. — Catonis *De re rustica* Libri XII, cap. 119 u. 157. Edit. Nisard, p. 34 u. 54. — Columellae *De re rustica.* cap. 10 u. 11. Editio Nisard, p. 414, 442. — Palladii *De re rustica.* Lib. III, 24. Lib. IV, 9. Editio Nisard, p. 567 u. 583.

[7]) G. Schweinfurth, in Berichte der deutsch. botan. Gesellschaft. 2 (1884), 359.

Unter den von Karl dem Großen[1]) zum Anbau empfohlenen Nutzpflanzen ist auch Coriander erwähnt, scheint aber, wie bei den Arabern, so bei den Deutschen im Mittelalter nur wenig berücksichtigt worden zu sein. Die Frucht findet erst in den Arznei-[2]) und Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts wieder Erwähnung, obwohl sie als Küchengewürz hin und wieder gebraucht wurde[3]).

Das destillierte Corianderöl scheint zuerst im 16. Jahrhundert von Porta unter der damals üblichen Anfeuchtung der Früchte mit *„aqua vitae"* gewonnen worden zu sein[4]). Es ist in der Taxe der Stadt Berlin vom Jahre 1574 und in der Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden.

Das Corianderöl wurde im Jahre 1785 von Hasse[5]), im Jahre 1835 von Trommsdorff[6]), im Jahre 1852 von A. Kawalier[7]) im Jahre 1881 von B. Grosser[8]) untersucht. Wirkliche Aufklärung über seine Zusammensetzung brachten erst die Arbeiten von Semmler (1891) und von Barbier (1893).

Cuminöl.

Der aus dem Orient stammende römische oder Mutter-Kümmel, von *Cuminum cyminum* L., ist neben dem gemeinen Kümmel als Gewürz im Altertum gebraucht worden. Beide sind unter sich, sowie mit dem Samen des Schwarzkümmels, *Nigella,* in der Literatur und in Übersetzungen, so auch in der der Bibel, oftmals verwechselt worden[9]). Nach Angabe im Papyrus Ebers sollen Cumin- und Kümmelfrüchte in ägyptischen Gräbern ge-

---

[1]) Siehe Note 10, Seite 145.

[2]) K. Regel, Das mittelhochdeutsche Gothaer Arzneibuch. 1873, S. 13.

[3]) Hirsch, Danzigs Handels- und Gewerbe-Geschichte. Leipzig 1858, S. 243.

[4]) Jo. Bapt. Portae *Magiae naturalis libri viginti.* Lib. X. *„De destillatione".* Romae 1608, p. 379.

[5]) Crells Chemische Annalen 1785 I, 422.

[6]) Arch. der Pharm. 52 (1835), 114.

[7]) Liebigs Annalen 84 (1852), 351; Journ. für prakt. Chem. 58 (1853), 226.

[8]) Berl. Berichte 14 (1881), 2485.

[9]) Jesaias Kap. 28, V. 25—27. — Rosenmüller, Handbuch der biblischen Altertumskunde. Leipzig 1830. Bd. 4, S. 100. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. 19, cap. 8.

funden worden sein. Dioscorides[1]) beschreibt beide. In Spanien wurden Cumin und Kümmel von den Arabern im 12. Jahrhundert angebaut[2]), und die Früchte sind gemeinschaftlich in Marktverordnungen der flandrischen Stadt Brügge vom Jahre 1304[3]) und der Stadt Danzig im Anfange des 15. Jahrhunderts[4]) genannt. Im Jahre 716 wurde Cuminsamen unter den an das normannische Kloster Corbie[5]) zu entrichtenden Tributgegenständen erwähnt. Der Geograph Edrisi erwähnte zu Anfang des 13. Jahrhunderts beide Früchte als Produkte von Marokko und Algier[6]). In England wurden beide zu Ende des 13. Jahrhunderts[7]) und in Deutschland im 15. Jahrhundert gebraucht[8]).

Das ätherische Cuminöl ist in den Taxen von Berlin vom Jahre 1574 und von Frankfurt vom Jahre 1582 und in der Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden.

Petersiliensamenöl.

Petersilie war schon beim Beginn der christlichen Zeitrechnung als Küchengewürz und vielleicht auch als Heilmittel bekannt[9]). Zu ersterem Zwecke wurde die Pflanze im *Capitulare*

---

[1]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, 407.

[2]) Ibn-al-Awam, *Livre d'agriculture, traduit par* Clément-Mullet. 1864. Vol. 2, p. 242 und 244.

[3]) Warnkönig, *Histoire de la Flandre.* 1836. Vol. 2, p. 512 und Vol. 4, p. 449.

[4]) Hirsch, Danzigs Handels- und Gewerbsgeschichte. Leipzig 1858, S. 243.

[5]) Pardessus, *Diplomata Chartae* etc. Paris 1849, p. 307.

[6]) Edrisi, *Description de l'Afrique et de l'Espagne, traduit par* Dozy et De Goeje. Leyde 1866, p. 75, 97, 150.

[7]) Rogers, *History of Agriculture and Prices in England.* 1876. Vol. 1, p. 631 and Vol. 2, p. 543—547. — Riley, *Monumenta Guildhalli Londoniensis.* 1859, p. 324.

[8]) Thomas, *Fontego dei Tedeschi in Venezia.* 1874, p. 252.

[9]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 413. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XX, cap. 47. Editio Littré, Vol. 2, p. 18. — Apicius Caelius, in Meyers Geschichte der Botanik. Bd. 2, S. 242. — Dierbach, *Flora Apiciana.* 1831, S. 52. — Nach Tschirch, Pharmakognosie, Bd. II, S. 1259, entsprach das „*Petroselinon*" von Plinius und Dioscorides wahrscheinlich nicht unsrer Petersilie.

Karls des Großen vom Jahre 812[1]), und zu letzterem von der Äbtissin Hildegard[2]) im Anfang des 12. Jahrhunderts empfohlen.

Das destillierte Petersilienwasser war während der Zeit der „gebrannten Wässer" ein Heil- und Hausmittel und ist in den Destillierbüchern des 15. und 16. Jahrhunderts vielfach beschrieben worden[3]).

Das destillierte Petersilienöl scheint erst um die Mitte des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein. Es ist im *Dispensatorium Noricum* in der Ausgabe vom Jahre 1589 aufgeführt.

Das in dem Öle enthaltene, bei niedriger Temperatur kristallisierende Apiol ist schon im Jahre 1715 von dem Apotheker Heinrich Christian Link in Leipzig[4]) und im Jahre 1745 von A. Fr. Walther beobachtet worden[5]).

Das Öl aus dem frischen Kraute und den Früchten wurde im Jahre 1754 von Pabitzky[6]) dargestellt. Ferner wurden das Öl und die daraus abgeschiedenen Kristalle von Dehne[7]), Bolle[8]) und Bley[9]) erwähnt. Die erste Elementaranalyse des „Petersiliencamphers" ist von Blanchet und Sell[10]), seine weitere Untersuchung von Löwig und Weidmann[11]) ausgeführt worden.

Kümmelöl.

Die in Europa und Asien kultivierte Kümmelpflanze, *Carum carvi* L., ist mit den ihr nahestehenden, als Küchengewürz dienenden Doldenpflanzen schon im Altertum gebaut und ge-

---

[1]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus.* Anno 812. Erläutert von A. Thaer in Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Berlin 1878, 241—260.

[2]) Hildegardis *Abbatissae Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne. *Patrologiae cursus completus.* Paris 1855, p. 1158.

[3]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi.* 1500, fol. 87.

[4]) Sammlung von Natur und Medicin, wie auch von Kunst- und Literaturgeschichten. Leipzig und Budissin. 1716.

[5]) A. Fr. Walther, *De oleis vegetabilium essentialibus. Dissertatio.* Leipzig 1745, p. 17.

[6]) Braunschweiger Anzeiger 1754, 1205.

[7]) Crells chemisches Journal 1778, I. 40.

[8]) Arch. der Pharm. 29 (1829), 168.

[9]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 14 II. (1827), 134.

[10]) Liebigs Annalen 6 (1833), 301.

[11]) Liebigs Annalen 32 (1839), 283.

braucht worden[1]). Sie ist, mit diesen gemeinsam oder auch in Verwechslung mit der einen oder anderen in der alten Literatur[2]) vielfach genannt worden; ebenso in den mittelalterlichen Arznei- und Destillierbüchern. Im Anfang des 12. Jahrhunderts wurde Kümmel von den Arabern in Marokko[3]) und in Spanien gebaut[4]). Um dieselbe Zeit pries die Äbtissin Hildegard[5]) den Kümmel unter den Heilmitteln, und er wurde als solches in den deutschen Arzneibüchern des 12. und 13. Jahrhunderts aufgeführt[6]). In England war die Pflanze im 13. Jahrhundert gebaut und als Küchengewürz in Gebrauch[7]).

In städtischen Spezereitaxen wird Kümmel zuerst in der der Stadt Brügge[8]) im Jahre 1304 genannt und in der Mitte des 15. Jahrhunderts in der der Stadt Danzig[9]).

Das destillierte Kümmelöl ist zuerst in den Taxen von Berlin vom Jahre 1574 und von Frankfurt vom Jahre 1589, sowie im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 erwähnt worden.

---

[1]) Siehe auch Cuminöl auf Seite 184. Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XIX, cap. 8. *„Condimentorum omnium stomachi fastidiis cuminum amicissimum."* — Tschirch sagt in seinem Handbuch der Pharmakognosie Bd. II, S. 1098: „es ist zweifelhaft, ob das *careum* des Plinius unser Kümmel war, da in Karien kein Kümmel wächst, ebensowenig wie in Griechenland".

[2]) Jesaias Kap. 28, V. 25 u. 27. — Evang. Matthäi Kap. 23, V. 23. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 406. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XIX, 49. Edit. Littré. Vol. 1, p. 736. — Palladii *De re rustica.* Lib. XII, p. 51. — Editio Nisard, *Les agronomes latins.* Paris 1877, p. 486.

[3]) Edrisi, *Description de l'Afrique et de l'Espagne. Texte arabe avec une traduction, par* Dozy *et* De Goeje. Leyde 1866, p. 75, 97, 150.

[4]) Ibn-el-Baitar, *Djâmi el-mufridât* (Sammlung der Rohstoffe). Übersetzt von Sontheimer. 1840. Bd. 2, S. 368. — Leclercs Uebersetzung. Vol. 3, S. 164, 197, 198. — Ibn-al-Awam, *Livre d'agriculture, traduit par* Clément-Mullet 1864. Vol. 2, p. 242 u. 244.

[5]) Hildegardis *Abbatissae Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne. 1855, p. 1158.

[6]) Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. u. 13. Jahrhundert. Sitzungsberichte der kais. Akad. der Wissenschaften in Wien. 1863, S. 14. (Häser, Geschichte der Medizin. 1875. Bd. 1, S. 663.)

[7]) *Meddygon Myddfai. Published at Llandovery.* 1861, p. 158, 354. — Rogers, *History of Agriculture and Prices in England.* 1876. Vol. 1, p. 631 und Vol. 2, p. 543—547.

[8]) Warnkönig, *Histoire de la Flandre.* 1836. Vol. 2, p. 512 und Vol. 4, p. 449.

[9]) Hirsch, Danzigs Handels- und Gewerbegeschichte. Leipzig 1858, S. 243.

Ajowanöl.

Ajowan[1]) scheint zuerst im Jahre 1549 nach Europa gebracht worden zu sein[2]). Im Jahre 1693 wurde er in London zu medizinischen Zwecken gebraucht[3]). Im Jahre 1773 wird er von Percival[4]) in England erwähnt.

Anisöl.

Anis gehört zu den schon im Altertum bekannten und gebrauchten Gewürzpflanzen. Er ist in den Vedas und der Bibel[5]) erwähnt. Den Anbau des Anis in Ägypten und auf Kreta bekunden die Schriften des Dioscorides, Columella und Plinius[6]) und seinen arzneilichen Gebrauch zu derselben Zeit die Schriften des Scribonius Largus, Marcellus Empiricus und Alexander Trallianus. Palladius[7]) gab im 4. Jahrhundert Anweisung für den Anbau der Anispflanze. Um das Jahr 970 lieferten Vorderasien und die Küstenländer des Mittelmeeres[8]) Anis und im 12. Jahrhundert auch Spanien[9]). Karl der Große förderte durch sein *Capitulare* vom Jahre 812 den Anbau von Anis im Norden der Alpen[10]). In London wurde Anis im Jahre 1305 unter den zollpflichtigen Gewürzen aufgeführt[11]), und im Anfang

---

[1]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia.* London 1879, p. 303.

[2]) Anguillara, *Semplici Vinegia.* 1561, p. 130.

[3]) S. Dale, *Pharmacologia seu manuductio ad Materiam medicam.* London 1693, p. 211.

[4]) *Essays, Medical and Experimental* II. (1773), p. 226.

[5]) Evang. Matthäi Kap. 23, V. 23. (In den englischen Bibelübersetzungen ist Anis angegeben, während Luther Dill übersetzt hat. Vgl. S. 196, Note 9.)

[6]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 405. — Columellae *De re rustica* in Nisards *Les agronomes latins.* Paris 1877. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XX, 72—73.

[7]) Palladii *De re rustica* libri XIV. Lib. III, 14 und lib. IV, 9. In Nisards *Les agronomes latins.* Paris 1877, p. 569 und 583.

[8]) *Codex Vindobonensis, sive* Abn Mansur Mowafic (Alherri) *Heratensis liber fundamentarum Pharmacologiae.* Ed. F. R. Seligmann. Wien 1859, p. 21.

[9]) Ibn-al-Awam, *Livre d'agriculture, traduit par* Clément-Mullet. 1864. Vol. 2, p. 249.

[10]) A. Thaer, Uebersetzung und Erläuterung des *Capitulare.* In Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Berlin, Aprilheft 1878, S. 241—260.

[11]) R. Thomson, *Chronicles of London Bridge.* 1827, p. 156.

des 16. Jahrhunderts wurden Anis und Fenchel in England kultiviert[1]).

Das destillierte Anisöl war seines Erstarrungsvermögens wegen wohl schon so lange wahrgenommen worden, wie Anis zur Herstellung des Aniswassers destilliert worden ist. Die Destillation des Öles ist aber erst in den Schriften von Hieronymus Brunschwig[2]), Ad. Lonicer[3]), Walter Ryff[4]), Conrad Gesner[5]), Hieronymus Rubeus[6]) und Porta[7]) beschrieben worden. Valerius Cordus[8]) machte im Jahre 1540 auf die leichte Erstarrungsfähigkeit des Öles aufmerksam. Nahezu ein Jahrhundert später beschrieb Robert Boyle nochmals die „butterartige" Erstarrung des Anisöles[9]).

In Arzneibüchern und Taxen ist Anisöl zuerst in der *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1580, dem *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 und der Berliner Taxe von Matthaeus Flacco vom Jahre 1574 aufgeführt worden.

Die ersten Untersuchungen des Anisöles unternahmen Th. de Saussure[10]) im Jahre 1820, Dumas[11]), sowie Blanchet und Sell[12]) im Jahre 1833, A. Cahours[13]) im Jahre 1841, A. Laurent[14]) und Gerhardt[15]) im Jahre 1842. Gerhardt nannte das Stea-

---

[1]) Boorde, „*Dyetary of helth.*" 1542. — *Reprinted for the Early English Text Society.* London 1870, p. 284.

[2]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* Anno 1500, fol. 45.

[3]) Siehe S. 52.

[4]) Gualtherus Ryff, New gross Destillierbuch. Frankfurt a. M. 1567, fol. 186.

[5]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. Zürich 1555, p. 227 und 301.

[6]) Hieronymi Rubei *Liber de destillatione, in quo stillatitiorum liquorum, qui ad medicinam faciuntur, methodus ac vires explicantur.* Basiliae 1581. Cap. 5, p. 113 und 143.

[7]) Giov. Bapt. Portae *Magiae naturalis libri viginti.* Romae 1563, p. 379.

[8]) Valerii Cordi *De artificiosis extractionibus liber.* Editio Gesner. Argentorati 1561, fol. 226.

[9]) R. Boyle, *Historia fluiditatis.* London 1661, p. 15.

[10]) Annal. de Chim. et Phys. II. **13** (1820), 280; Schweiggers Journal für Chem. und Phys. **29** (1820), 165.

[11]) Liebigs Annalen **6** (1833), 245.

[12]) Ebenda **6** (1833), 287.

[13]) Ebenda **41** (1842), 56 und **56** (1845), 177.

[14]) Ebenda **44** (1842), 313.

[15]) Ebenda **44** (1842), 318 und **48** (1843), 234. — Journ. f. prakt. Chem. **36** (1845), 267.

ropten des Anisöles Anethol und Cahours wies nochmals auf die schon früher von Blanchet[1]) erkannte Identität der Stearoptene des Anis- und Fenchelöles hin.

Fenchelöl.

Fenchel war schon den Chinesen, Indern und Ägyptern, wesentlich wohl als Küchengewürz, bekannt. In den Bibelübersetzungen fehlt jede Erwähnung desselben, während die Pflanze in der römischen Literatur im Anfange der christlichen Zeitrechnung[2]) und in den Arznei- und Destillierbüchern des späteren Mittelalters als Garten- und Arzneigewächs oft genannt worden ist[3]). Zu jener Zeit scheint Fenchel mehr gebaut und gebraucht worden zu sein, als Anis.

Das Fenchelöl ist wohl seit der Zeit der Darstellung der destillierten aromatischen Wässer bekannt. Im 16. Jahrhundert scheint es unter den Heilmitteln neben dem Fenchelwasser in Gebrauch gekommen zu sein; seine Bereitung wurde von Brunschwig[4]) und von Porta[5]) beschrieben. In den Städte-

---

[1]) Liebigs Annalen 41 (1842), 74.

[2]) Theophrasti *Eresii Opera quae supersunt omnia. De causis plantarum.* Edit. Wimmer. Vol. VI, 10, 3, S. 16, 18, 99, 101, 310. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Ed. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 406, 417. — Columella, *De re rustica* in Nisards *Les agronomes latins.* Paris 1877. Lib. V, cap. 10, p. 303. — Plinii *Naturalis historiae libri* XXXVII. Lib. XX, 95, 96. Editio Littré. Vol. 1, p. 334 und Vol. 11, p. 39. — Palladii *De re rustica,* Ed. Nisard, *Les agronomes latins.* 1877. Lib. III. 14, p. 568 und lib. XII. p. 486.

[3]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus* Karls des Grossen vom Jahre 812. Übersetzt und erläutert von A. Thaer in Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Aprilheft 1878, S. 241—260. — Walafridi Strabonis *Hortulus.* In Choulants Macer Floridus, *De viribus herbarum.* 1832, p. 148. — Ibn-al-Awam, *Livre d'agriculture, traduit par* Clément-Mullet. 1864. — Ibn-Baitar, Sammlung der Rohstoffe. Editio L. Leclerc, *Traité des Simples.* Paris 1881. Vol. II, p. 164. — Hildegardis *Abbatissae Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum Libri novem.* Editio Migne. 1855, fol. 1154 und 1156. — Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. und 13. Jahrhundert. Sitzungsber. der kais. Akademie der Wissensch. in Wien 42 (1863), 142. (Häsers Geschichte der Medizin. 1875. Bd. 1, S. 663.)

[4]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 47.

[5]) Giov. Baptistae Portae *De destillatione libri* IX. Romae 1563, S. 379.

taxen von Spezerei- und Arzneimitteln ist es zuerst in denen der Stadt Berlin vom Jahre 1574 und von Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 und in den Pharmakopöen in der *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1570 und dem *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 genannt worden.

Frühere Untersuchungen des Fenchelöles sind ausgeführt worden im Jahre 1779 von Heyer[1]) in Braunschweig, im Jahre 1792 von Gertinger[2]) in Eperies in Ungarn und im Jahre 1793 von Göttling in Jena und Giese in Dorpat. Weitere Beobachtungen, die sich, wie die eben erwähnten, hauptsächlich auf das Anethol beziehen, sind von Buchner[3]) und von Goebel gemacht worden. Blanchet und Sell[4]) erkannten im Jahre 1833 die Identität der Stearoptene des Fenchelöles und des Anisöles, was Cahours[5]) später bestätigte. Wallach untersuchte das Fenchon, den für Fenchelöl so charakteristischen Körper, der wegen seiner Ähnlichkeit mit Campher auch großes theoretisches Interesse erlangt hat.

Liebstocköl.

Als Küchengewürz und vielleicht auch für Heilzwecke wurde der Liebstock schon zur Zeit der Römer kultiviert und gebraucht[6]). Sein Anbau diesseits der Alpen ist wohl wesentlich durch das *Capitulare* Karls des Großen vom Jahre 812 veranlaßt worden. Um dieselbe Zeit wurde die Pflanze unter den nutzbaren Gartenpflanzen von Walafried Strabo und Macer Floridus[7]) gepriesen. Die mittelalterlichen deutschen Arzneibücher, von dem der Äbtissin Hildegard aus dem 12. Jahrhundert an, erwähnen den

---

[1]) Crells Chem. Journal **3** (1780), 102.

[2]) Göttlings Almanach für Scheidekünstler und Apotheker **14** (1793), 149.

[3]) Buchners Repert. f. die Pharm. **15** (1823), 163.

[4]) Liebigs Annalen **6** (1833), 287.

[5]) Liebigs Annalen **41** (1842), 74 und Journ. für prakt. Chem. **24** (1841), 359.

[6]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 400. — Columellae *De re rustica libri* XII. Lib. XII, 51. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1855, Bd. 2, S. 74.

[7]) Walafridi Strabonis *Hortulus*. In Choulants: Macer Floridus, *De viribus herbarum una cum Walafridi* Strabonis, Othonis Cremonensis et Joannis Folcz *carminibus similis argumenti*. Lipsiae 1832, p. 141—156. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1855. Bd. 3, S. 425.

Liebstock unter verschiedenen, teils entstellten Namen. Auch in den späteren Destillierbüchern sind die Destillate der Liebstockwurzel genannt worden[1]).

Angelicaöl.

Die Angelica scheint erst seit dem 15. Jahrhundert als Gewürzpflanze in Gebrauch gekommen zu sein[2]), zuerst wohl zur Bereitung des „gebrannten" Angelicawassers, dessen Darstellung im Brunschwigschen[3]) und in späteren Destillierbüchern beschrieben ist.

Das aus Angelicafrüchten destillierte Öl ist erst in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts gewonnen und zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt vom Jahre 1582 aufgeführt worden. Ebenfalls aus Früchten hergestellt war das *Oleum Angelicae* des *Dispensatorium Viennense* von 1737, der *Pharmac. Wirtembergica* von 1771 und der *Pharmac. Helvetica* von 1771[4]).

Angelicawurzelöl ist von L. A. Buchner[5]) im Jahre 1842, von F. Beilstein und E. Wiegand im Jahre 1882[6]), von L. Naudin im Jahre 1883[7]) und von G. Ciamician und P. Silber im Jahre 1896[8]) untersucht worden.

Asantöl.

Asant oder *Asa foetida* wurde im Altertum als Gewürz und Heilmittel gebraucht und ist als solches in Sanskrit- und anderen Schriften, z. B. auch im *Susruta* (S. 17) genannt. Bei den Ägyptern und Hebräern scheint der Asant keine Verwendung gefunden zu

---

[1]) Hieron. Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 70.

[2]) Valerii Cordi *Historia de plantis.* Lib. 11, cap. 135, fol. 158. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876, S. 23, 46, 54, 63, 72, 83, 85. — Petri Andreae Matthioli *Commentarii in sex libros* Ped. Dioscoridis *De materia medica.* Veneti 1554, fol. 1169.

[3]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 20.

[4]) Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, S. 915.

[5]) Buchners Repert. f. d. Pharm. **76** (1842), 167.

[6]) Berl. Berichte **15** (1882), 1741.

[7]) Bull. Soc. Chim. II. **39** (1883), 114.

[8]) Berl. Berichte **29** (1896), 1811.

haben. Das *Silphion* der Griechen = *Laserpitium* der Römer ist nach Garcia *(De aromatibus)* identisch mit *Asa foetida*[1]). Spätere Erwähnung desselben als Gewürz findet sich erst wieder in den Schriften des persischen Geographen Istachri[2]) aus dem 10. Jahrhundert, des sizilianischen Geographen Edrisi[3]) aus dem 12. Jahrhundert und als Heilmittel in den Schriften von Ibn Baitar[4]) aus dem 11. und von Platearius[5]) aus dem 12. Jahrhundert. In einem Zolltarif von Pisa aus dem Jahre 1305 wird Asant als Einfuhrartikel erwähnt, welcher von Aden aus über das Rote Meer in den Mittelmeerhandel gelangte[6]). Die Herkunft und Abstammung des Asants wurde erst von Engelbert Kämpfer[7]) aus Lemgo in den Jahren 1684—1685 ermittelt.

In den mittelalterlichen Destillierbüchern ist Asant nicht für sich, wohl aber als Zusatz zur Destillation spirituöser Balsame gebraucht worden[8]). Das ätherische Asantöl findet sich allem Anscheine nach zuerst in der Taxe der Stadt Straßburg vom Jahre 1685 aufgeführt.

Galbanumöl.

Galbanum scheint bei den orientalischen Völkern und so auch bei den Israeliten die erste Anwendung zu Rauchopfern und zu Räucherungen gefunden zu haben[9]). Theophrast[10]) und

---

[1]) Sigismund. Die Aromata. Leipzig 1884, S. 45.

[2]) Istachri, Buch der Länder. Übersetzt von Mordtmann. Hamburg 1745, S. 111.

[3]) *Géographie* d'Edrisi, *traduite par* A. Jaubert. Vol. 1 (1836), p. 450. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1856. Bd. 3, S. 298.

[4]) Ibn Baitar, *Traité des Simples.* In *Notices et extraits des Manuscripts de la Bibliothèque nationale.* Paris. Tom. 1, p. 447. — Leclerc, *Histoire de la médecine arabe.* Paris 1874. Vol. 1, p. 553.

[5]) Matth. Platearius, *Liber de simplici medicina. (Circa instans.)* In L. Choulant, Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin. Leipzig 1841, S. 299.

[6]) Bonaini, *Statuti inediti della città di Pisa.* 1857. Vol. 3, p. 106.

[7]) Kämpfer, *Amoenitatum exoticarum fasciculi* etc. Lemgoviae 1712, p. 535—552.

[8]) Conrad Gesner, Anderer Theil des Schatzes Euonymi von allerhand künstlichen und bewerten Ölen etc. Herausgegeben von Caspar Wolff. Zürich 1583, fol. 163.

[9]) 2. Mose Kap. 30, V. 34. — Jesus Sirach Kap. 24, V. 21.

[10]) Theophrasti *Historia plantarum.* Lib. IX, cap. 1 u. 2.

Virgil[1]) kannten es schon, und Dioscorides[2]) und Plinius[3]) gaben Syrien als Herkunftsland an. Um das Jahr 176 n. Chr. gehörte Galbanum zu den indischen Spezereien, die auf dem Durchgange durch Alexandrien zollpflichtig waren[4]).

Im Mittelalter finden sich nur spärliche Angaben über Galbanum; es wird unter den Spezereien des im Jahre 1360 in England gefangenen Königs Johann von Frankreich[5]), im Jahre 1503 als Handelsartikel von Venedig nach London[6]) und im Jahre 1581 in einem französischen Tarif[7]) erwähnt. In der ärztlichen Literatur des frühen Mittelalters, sowie in der arabischen wird Galbanum als Gewürz und Heilmittel vielfach genannt.

Destilliertes Galbanumöl wurde schon von Walter Ryff[8]), von Conrad Gesner[9]) und von Hieronymus Rubeus[10]) dargestellt. Es wurde in das *Dispensatorium Noricum* des Jahres 1589 und in die *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1580 aufgenommen und war in Apotheker- und Spezereitaxen um das Jahr 1560 aufgeführt. Frühere oberflächliche Untersuchungen des Öles wurden von Caspar Neumann um das Jahr 1728[11]), von

---

[1]) Virgilii *Georgica.* Lib. III, p. 415.
„Disce et odoratam stabulis accendere cedrum,
Galbaneoque agitare gravi nidore chelydros."

[2]) Dioscoridis *De materia medica libri.* Lib. III, 87. Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 437.

[3]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, cap. 25 u. 56 und Lib. XXIV, cap. 5 u. 13.

[4]) Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean.* London 1807, p. 692. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1855. Bd. 2, S. 167.

[5]) Doüet d'Arcq, *Comptes de l'Argenterie des rois de France.* 1851, p. 236.

[6]) Pasi, *Tariffa de Pesi e Misure.* Venetiae 1503, fol. 204.

[7]) Fontanon, *Edicts et Ordonnances des rois de France.* 1585. Tom. 2, p. 388.

[8]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1545, fol. 179. — Siehe auch S. 51.

[9]) Siehe S. 57. — Euonymus Philiatrus, Ein köstlicher theurer Schatz. 1555, p. 237.

[10]) Hieronymi Rubei *Liber de destillatione.* Basiliae 1581. Cap. 5, p. 148.

[11]) Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749, S. 422. — Zimmermann, *Praelectiones chemicae.* Berlin 1740, S. 853.

Walther in Leipzig[1]) um das Jahr 1744, von Fiddichow[2]) im Jahre 1815 und von W. Meissner[3]) im Jahre 1816 ausgeführt.

Ammoniakgummiöl.

Das durch Insektenstiche aus *Dorema ammoniacum* Don (*Peucedanum ammoniacum* H. Baillon) und mehreren *Ferula*-Arten ausfließende und an der Luft erhärtende Gummiharz wurde schon im Altertum zu Räucherungen, zur Einbalsamierung und wahrscheinlich auch für Heilzwecke gebraucht. In der älteren Literatur sind die Pflanze und das Gummiharz öfter erwähnt worden, und Dioscorides[4]) und Plinius[5]) geben an, daß deren Name von der Gewinnung des Gummiharzes in der lybischen Wüste in der Gegend des Tempels des Jupiter Ammon herstammen soll. Die Beschreibung, die Dioscorides von der Pflanze gibt, stimmt am besten auf die in Barka (Cyrenaica) vorkommende *Ferula marmarica* Ascherson et Taub. Später wurde das afrikanische Ammoniacum durch das von *Dorema ammoniacum* Don stammende verdrängt, und die arabischen Übersetzer des Dioscorides, die zum Teil Perser waren, haben irrtümlicherweise den persischen Namen *Uschaq* auch auf das afrikanische Ammoniakgummi übertragen[6]). Eine der frühesten Erwähnungen des Ammoniacums ist die in den „Alexandrinischen Zolltafeln" für indische Waren, welche während der Jahre 176 bis 180 n. Chr. unter den römischen Kaisern Marcus Aurelius und Commodorus aufgestellt wurden[7]). Persisches Ammonacum wurde im 10. und 11. Jahrhundert in den Schriften der Ärzte Isaac Judaeus[8]) und Alhervi in

---

[1]) A. F. Walther, *De oleis vegetabilium essentialibus. Dissertatio.* Lipsiae 1745.

[2]) Berl. Jahrbuch der Pharmazie 1816, 230.

[3]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 1 I. (1817), 3.

[4]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 439.

[5]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Liber XII, cap. 25.

[6]) O. Stapf, Kew Bull. 1907 (Nr. 10), 375. Bericht v. Schimmel & Co. April 1908, 12.

[7]) Meyer, Geschichte der Botanik. 1885. Bd. 2, S. 167.

[8]) Isaaci Judaei, *Opera omnia.* Lugduni 1515. Lib. II, cap. 44. In Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medicin. Leipzig 1841.

Bochara[1]) unter dem persischen Namen *Uschak* als Heilmittel genannt. Andere ältere und neuere Arzneibücher, so die von Scribonius Largus, von Alexander Trallianus usw., erwähnen Ammoniakgummiharz als gangbare Droge.

Das Ammoniakgummiöl wurde schon von Walter Ryff[2]), Val. Cordus und Caspar Gesner[3]) destilliert und ist in der Frankfurter Taxe des Jahres 1587 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt.

Ältere Untersuchungen des Öles wurden im Jahre 1808 von Buchholz[4]) in Erfurt und von Calmeyer[5]) in Hamburg im Jahre 1809 von H. Braconnot[6]) und im Jahre 1814 von Hagen[7]) in Königsberg angestellt.

Dillöl.

Die Früchte des Dills waren schon im Altertum bekannt[8]). Die Pflanze wird mit anderen Küchengewürzpflanzen schon in Sanskritschriften und der Bibel[9]) genannt und scheint sich, wie Fenchel, Anis und Kümmel, früh über die Länder Europas verbreitet zu haben. Im 10. Jahrhundert wurden diese Gewürzpflanzen auch schon in England gebaut[10]).

---

[1]) F. R. Seligmann, *Codex Vindobonensis. Liber fundamentorum Pharmacologiae.* 1830, p. 35.

[2]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1567, fol. 177b. — Siehe auch S. 51.

[3]) Siehe S. 57. — Euonymi Philiatri, Ein köstlicher theurer Schatz. 1555, p. 237.

[4]) Buchholz, Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1809, 170.

[5]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 17 II. (1808), 82.

[6]) Ann. de Chim. 68 (1808). — Trommsdorffs Journ. der Pharm. 18 I. (1809), 202.

[7]) Berl. Jahrbuch d. Pharmazie 1815, 95.

[8]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 405.

[9]) Evangelium Matthäi Kap. 23, V. 23. In englischen Bibelübersetzungen ist seit Wicklif [1380] das Wort ἄνηθον mit Anis übersetzt worden. Luther übersetzte richtiger „Dill“, und in Griechenland wurde dieser immer unter ἄνηθον verstanden. (Langkavel, Botanik der späteren Griechen. Berlin 1866, S. 39.)

[10]) *Herbarium Apuleii.* In *Leechdoms, Wortcunning and Starcraft of early England, edited by* Cockayne. London 1864. Vol. 1, p. 219, 235, 237, 281, 293. — *Popular Names of British plants.* London 1870.

In den Destillierbüchern des 15. und 16. Jahrhunderts ist auch die Destillation von Dill mehrfach erwähnt[1]. In deutschen Apotheker- und Spezereitaxen ist Dillöl zuerst in der der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 genannt worden.

Wintergrünöl.

Die Destillation des Wintergrünöls aus *Gaultheria*[2] *procumbens* L. dürfte wohl in Nordamerika, abgesehen von der des Terpentinöles, neben der der Sassafrasrinde (S. 141) und der Birkenrinde (S. 129) in den ersten Dezennien des vorigen Jahrhunderts begonnen haben, und zwar in den Staaten Pennsylvania, New Jersey und Neuyork. Anfangs haben diese Aromatika als beliebte Kaumittel, sodann zur Bereitung von erfrischenden Getränken und von Hausmitteln gedient, besonders der von jeher in Amerika viel gebrauchten vermeintlichen Blutreinigungsmittel. Als dann die Gewinnung der ätherischen Öle gelang, wurden diese anstatt der wäßrigen Drogenauszüge vielfach benutzt. Für die Geschichte der Einführung des Wintergrün- und Sassafrasöles war diese Verwendung insofern von erheblicher Bedeutung, als beide seit Anfang des vorigen Jahrhunderts in den Vereinigten Staaten für volkstümliche Heilmittel (sogenannte Patentmedizinen) vorzugsweise benutzt wurden, und als die Herstellung dieser Mittel schnell allgemeine Anwendung und erstaunlichen Konsum gewannen. Damit erwuchs auch eine größere Nachfrage nach diesen Ölen. Für Wintergrünöl entstand diese besonders durch eine der ältesten und für mehr als ein halbes Jahrhundert erfolgreichsten Volksmedizinen in den Vereinigten Staaten, des im Jahre 1815 auf den Markt

---

[1] Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi.* 1500, fol. 40.

[2] Auf Kalms Veranlassung wurde die Pflanze nach dessen Rückkehr nach Schweden, zu Ehren des ihm im Jahre 1749 in Quebec bekannt gewordenen französischen Arztes und Pflanzenfreundes Dr. Gaulthier, von Linné *Gaultheria procumbens* genannt. Kalm, der die Pflanze in demselben Jahre in Herbarium-Exemplaren von John Bartram in Philadelphia erhalten hatte, hielt sie mit diesem für eine *Trientalis.* (Peter Kalms Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748—1749. Göttingen 1754. Bd. 3, S. 283, 421, 477, 515 und 533.)

gebrachten „Swaim's *Panacea*“[1]), das stark mit Wintergrünöl aromatisiert war.

Für andere Zwecke scheint Gaultheriaöl damals noch nicht gebraucht worden zu sein. Die erste Erwähnung des Öles in der Literatur findet sich in einem von dem Arzte Dr. Bigelow[2]) in Boston im Jahre 1818 herausgegebenen botanischen Werke, in dem das Gaultheriaöl als ein gangbarer Artikel der Apotheken genannt, sowie auch erwähnt wird, daß dieses Öl außer in *Gaultheria* auch in *Spiraea ulmaria,* der Wurzel von *Spiraea lobata* und besonders in der Rinde von *Betula lenta* vorkommt. In Pharmakopöen fand das Öl zuerst Aufnahme in der der Vereinigten Staaten vom Jahre 1820. Der arzneiliche Gebrauch des Öles wurde aber erst allgemein, als im Jahre 1827 seine Verwendung zu dem genannten, damals volkstümlichsten Spezifikum von der medizinischen Gesellschaft in Neuyork bekannt gemacht war[3]).

War die Ähnlichkeit der ätherischen Öle der *Gaultheria procumbens* L. und der Rinde der *Betula lenta* L. schon vor dem Jahre 1818[2]) bekannt, so wurde die Identität ihres Hauptbestandteils wissenschaftlich erst im Jahre 1842 fast gleichzeitig durch Wm. Procter jr.[4]) in Philadelphia und von A. A. Th. Cahours[5]) in Paris nachgewiesen. Von der Zeit an wurde das Öl nicht mehr durchweg aus Wintergrün, sondern oftmals gemeinschaftlich aus diesem und Birkenrinde, oder nur aus dieser destilliert. Das Öl fand immer größere Verwendung als Aroma für pharmazeutische und kosmetische Präparate und als Arzneimittel[6]) und wurde ein bedeutender Handelsartikel.

---

[1]) Dieses Mittel war eine Nachahmung des im Anfange des vorigen Jahrhunderts von dem Pariser Apotheker Boiveau mit großem Erfolge vertriebenen Geheimmittels *Rob de Laffecteur.* Ein Buchbinder Swaim in Philadelphia wurde im Jahre 1811 durch dieses Mittel geheilt, es gelang ihm, dessen Vorschrift zu erhalten, und er brachte es in ähnlicher Zusammensetzung und mit dem Ersatz von Sassafrasöl durch Gaultheriaöl in den Handel. (Pharm. Review **16** [1898], 179.)

[2]) Jacob Bigelow, *American Medical Botany,* Boston 1818. Vol. 2, p. 28.

[3]) Pharm. Review **16** (1898), 179. — Americ. Journ. Pharm. **3** (1831), 199.

[4]) Americ. Journ. Pharm. **14** (1842), 211. — Liebigs Annalen **48** (1843), 66.

[5]) Annal. de Chim. et Phys. III. **10** (1844), 327—358 und Liebigs Annalen **48** (1843), 60; **52** (1844), 327.

[6]) New York Medical Record **22** (1882), 505. — Squibbs *Ephemeris* (New York) **3** (1892), 950.

Das Methylsalicylat wird als künstliches Wintergrünöl seit dem Jahre 1886 von der Firma Schimmel & Co. im Großen dargestellt und in den Handel gebracht. Es ist von der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten vom Jahre 1890 unter die offizinellen Arzneimittel aufgenommen worden.

Rosmarinöl.

Rosmarin war bei den Griechen und Römern[1]) und später bei den Arabern[2]) hoch geschätzt. Jene verwendeten den blühenden Rosmarin neben dem Lorbeer als Schmuckpflanze im Religions- und Heldenkultus. Da die Pflanze weder als Heilmittel noch anderweitig praktische Verwertung fand, so ist sie in der mittelalterlichen Literatur wenig berücksichtigt worden. Sie nimmt zuerst wieder eine hervorragende Stellung ein unter den im *Capitulare* Karls des Großen vom Jahre 812 zum Anbau empfohlenen 73 Nutzpflanzen und in dem im 12. Jahrhundert von Matthäus Platearius[3]) verfaßten Drogenverzeichnis.

Die ersten Angaben über die Destillation des Rosmarins befinden sich in den Schriften des Arnoldus Villanovus[4]) aus dem 13. Jahrhundert. Er destillierte, wahrscheinlich für arzneiliche Zwecke, Terpentinöl und Rosmarinöl. Ein weingeistiges Destillat beider oder nur des Rosmarins gelangte unter dem Namen „Ungarisches Wasser" als eins der ersten volkstümlichen Parfums zu jahrhundertelanger Berühmtheit[5]). Raimund Lullus[6]),

---

[1]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829, p. 424.

[2]) Ibn el Baitar, *Liber magnae collectionis simplicium alimentorum et medicamentorum.* Übersetzt von Jos. Sontheimer. Stuttgart 1840. Bd. 1, S. 73.

[3]) Matthaei Platearii *Liber de simplici medicina.* In Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin usw. Leipzig 1841, S. 229.

[4]) Arnoldi Villanovi *Opera omnia.* Cap. *De vinis.* Veneti 1595, p. 589—590.

[5]) Seite 33 und 71. — Sapata, *Mirabilia seu secreta medico-chirurgi* per D. Spleissium. Ulm 1696, p. 49.

[6]) *„Postquam singulorum individuorum dictorum lentissimo igne aquæ destillatæ fuerit, amoto priori recipiente aquam destillatam optime occlusam servabis et annexo altero recipiente augebis ignem ut deinde destillet oleum cujusque, quod proiicias, quia nihil valet, excepto eo quod e rore marino extraxeris, quod servabis, cum in se aliquid virtutis contineat."* Raimundi Lulli *Experimenta novissima.* In Magnets *Bibliotheca chemica curiosa.* Genevae 1702. Vol. 1, fol. 829.

des Villanovus Schüler, beschreibt in seinen Schriften die Destillation des Rosmarinöls noch genauer.

Rosmarinöl war daher eins der im Mittelalter viel gebrauchten und in den Schriften oft genannten destillierten Öle. Es wird in dem Index des Kompendiums von Saladin[1]) zu Ende des 15. Jahrhunderts und in den Werken von Brunschwig[2]), Ryff[3]), Gesner[4]), Porta[5]) und anderen beschrieben und in Apotheker- und Spezereitaxen des 15. Jahrhunderts erwähnt. In mehreren Destillier- und Arzneibüchern des 14. und 15. Jahrhunderts ist auch ein empyreumatisches Rosmarinöl aufgeführt worden[6]).

Eine der ersten Untersuchungen des Rosmarinöls ist die von dem Pariser Apotheker Cl. J. Geoffroy[7]) im Jahre 1720. Ein Jahrhundert später wurde es gründlicher von Th. de Saussure[8]) und im Jahre 1837 von R. Kane[9]) untersucht. Cartheuser[10]) ermittelte um das Jahr 1734 die Ausbeute an Öl.

Der sogenannte Rosmarincampher wurde zuerst von Joh. Kunkel[11]) in Berlin im Jahre 1685 und ein Jahrhundert später (1785) von Arezula[12]) in Cadix beobachtet. Proust stellte ihn im Jahre 1800 dar[13]).

---

[1]) Saladini Asculani *Compendium aromatariorum.* Venet. 1488. Index.

[2]) Siehe S. 43 und 51.

[3]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1545, S. 186.

[4]) S. 56. — Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555, S. 226, 249, 273.

[5]) Joh. Bapt. Portae *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione*, p. 385.

[6]) Christ. Lindner, *De oleis destillatis empyreumaticis.* Dissertatio, Francofurti ad Viadrum. 1744.

[7]) Mémoires de l'Académie des sciences de Paris. 1721, p. 163.

[8]) Annales de Chim. et de Phys. II. **13** (1820), 278.

[9]) Transact. of the Royal Irish Acad. **18**, 135. — Journal f. prakt. Chem. **15** (1838), 156.

[10]) Fr. Cartheuser, *Elementa Chymiae dogmatico-experimentalis, una cum synopsi Materiae medicae selectioris.* Halae 1736. II., p. 83 und 106.

[11]) Joh. Kunkel, Probierstein. Fünf curiose chymische Tractatlein nebst einer Vorrede. Frankfurt a. d. O. und Leipzig 1721, S. 397. „Mein gnädigster Kurfürst hat mir einsten des alten verstorbenen Thurnhäusers Apothek geschenkt, darinne noch viele *Olea destillata* seynd, die noch so frisch, als wenn sie diese Stund destilliret wären. Darunter ist ein Gläslein mit *oleo Anthos,* darinne ein Sal angeschossen ist."

[12]) S. 80. — Arezula, *Resultado de las experiencias hechas sobre el alcanfor de Murcia con licencia.* Segovia 1789, p. 8.

[13]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 8 II. (1800), 221.

Lavendel- und Spiköl.

Die Destillate der verschiedenen Lavendelarten sind von alters her mit dem Namen Spiköl bezeichnet worden. Erst seit Ende des 16. Jahrhunderts begann man eine Unterscheidung zwischen Spiköl und Lavendelöl zu machen[1]).

Im Altertum dürfte hauptsächlich die in den Küstenländern des Mittelländischen Meeres einheimische, durch ihre aromatischen, violettroten Blütenbüschel ausgezeichnete *Lavandula Stoechas* L. zur Gewinnung von Spiköl benutzt worden sein. Das in den Schriften des Dioscorides[2]), Plinius[3]), Scribonius Largus[4]) und anderer Zeitgenossen erwähnte Spik- oder Stöchasöl[5]) ist wohl nur fettes, aromatisiertes Öl gewesen, wie Rosen- und Nardenöl und andere im Altertum gebräuchliche wohlriechende Öle[6]).

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die griechischen Kolonisten, die Phokäer aus Kleinasien, die um das Jahr 600 v. Chr. die Küsten des jetzigen Golfs von Lyon besiedelten und Marseille gründeten, mit anderen Pflanzen ihrer Heimat auch die *Lavandula Stoechas* mitbrachten und in den südfranzösischen Küstenländern einführten, von wo sie sich bald auch über Spanien verbreitete. Allem Anscheine nach wurde dort die *Stoechas* neben der Spike *(Lavandula spica)* im Mittelalter mehr gebraucht als die erst später benutzten *Lavandula vera* und *Lavandula lati-*

---

1) F. de Gingins-Lassaraz, *Histoire des Lavandes.* Genève et Paris 1826.

2) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 15, 17, 35, 40, 62, 508, 542.

3) Plinii *Naturalis Historiae* libri 37.

4) Scribonii Largi *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich. Leipzig 1887, p. 72. Meyer, Geschichte der Botanik. 1855. Bd. 1, S. 33.

5) Die im Altertum gebräuchliche *Lavandula Stoechas* wurde wohl einer vermeintlichen Geruchsähnlichkeit halber mit dem als Räuchermittel und Spezerei ebenfalls geschätzten Rhizom der Valerianacee *Nardostachys Jatamansi* DC. verwechselt. Diese wurde *Nardus indica,* jene *Spica Nardi* und im Mittelalter *Nardus italica,* auch *Nardus celtica* genannt. Ihre Blüten waren in Arzneibüchern als *Flores stoechados arabicae* aufgeführt. (Camerarius, *Hortus medicus et philosophicus.* Francofurti 1588, p. 164.) Siehe auch Nardostachys.

6) S. 40, 150 und 214.

folia[1]). Auch der Name *Lavandula* stammt aus dem späteren Mittelalter und aus Italien.

Die Spike, zuweilen auch Narde genannt, wurde schon im frühen Mittelalter von Ärzten der Alexandrinischen Schule gebraucht. In abendländischen Arzneibüchern wurde sie zur Herstellung eines Augenmittels von der Äbtissin Hildegard[2]) empfohlen. Auch dienten die Spiken- oder Nardenblumen schon im 14. Jahrhundert zur Füllung aromatischer Ruhekissen für Gesunde und Kranke[3]). Brunschwig erwähnt Spike als eine allgemein bekannte Pflanze[4]).

Das destillierte Spiken- oder Nardenöl ist wohl schon im 15. Jahrhundert bekannt gewesen. Es ist außer dem Cedern- (Terpentin)öl das einzige destillierte Öl, welches Hieronymus Brunschwig in seinem Destillierbuche vom Jahre 1500 als *Oleum de Spica* aus dem Lande „Provinz" (Provence) erwähnt hat[5]). Auch Saladin nannte zu Ende des 15. Jahrhunderts destilliertes Nardusöl[6]).

Valerius Cordus führt in seinem *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1543 nur drei destillierte Öle an: Terpentinöl, Wacholderbeeröl und Spiköl[7]). Ryff beschrieb in seinem etwas früher verfaßten Destillierbuche die Destillation von „Spik und anderen fürnemen Olen" und fügte die Angabe hinzu, daß „das Spiken- oder Lavendelöl gemeygklich aus der Provinz Frankreich gebracht wird in kleinen glässlin eingefaßt und theuer verkaufft[8]).

---

[1]) M. Platearius, *Liber de simplici medicina. (Circa instans)* in Choulant, Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin. 2. Aufl. Leipzig 1841, p. 299.

[2]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne. 1855, p. 1140 und 1143.

[3]) Douet d'Arcq, *Comptes de l'Argenterie des rois de France.* 1874. Vol. 2, p. 148.

[4]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 72.

[5]) Ebenda fol. 72. — Siehe S. 43.

[6]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Venet. 1488. Index.

[7]) *Dispensatorium Noricum.* Autore Valerio Cordo. Editio Paris 1548, p. 439. *„Ex majori lavendula quae spica vocatur, apud nos majoribus sumptibus fit quam in Gallia Narbonensi, ideo potius emendum est a mercatoribus qui illud e Gallia afferunt."*

[8]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch, fol. 186. — Siehe Seite 52.

Im 16. Jahrhundert wurden die Lavendelarten auch schon in Deutschland[1]) und England[2]) kultiviert.

Conrad Gesner gebrauchte nur noch den Namen Spiköl und beschrieb die Destillation der Spikblumen[3]), während Giov. Bapt. Porta[4]) zu Ende des 16. Jahrhunderts auch die Destillation der Lavendelblüten schilderte und die Vorzüge des Öles des französischen Lavendels besonders hervorhob.

Über die Gewinnungsweise des französischen Spik- bzw. Lavendelöls enthält ein Werk des Direktors der Laboratorien der Pariser Civilhospitäler Joh. Frances Demachy[5]) vom Jahre 1773 eine interessante Angabe, welche wesentlich noch mit der auf S. 51 erwähnten Darstellung des Öles übereinstimmt.

---

[1]) Conrad Gesner, *De Hortis Germaniae liber recens.* Argentorati 1561, fol. 264.

[2]) *Meddygon Myddfai.* Edit. John Pughe. Llandovery 1861, p. 287.

[3]) „Die Blümlein der Spiken oder des Lavanders solt du eine kurze zeyt lang sonnen in einer grossen gläsinen retorte und darnach ein wasser in einem Alembik darvonnen destilliren und abziehen. Dieses Wasser durch den ganzen Sommer gesetzt an eine warme statt an die Sonnen so treybt für und für öl über sich, welches öl du allwägen solt von dem wasser separiren und absündern mit einem fäderlin und dasselbe fleiyssig behal im einer gläsinen gutteren (Flasche) wohl vermachet und verstopfet." *Thesaurus* Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. Zürich 1555, S. 222.

[4]) Giov. Batt. della Porta, *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* Romae 1567, fol. 87. *„. . . e spica fragrantior excipitur, est illud quod ex Gallia provenit."* — Ebenda p. 54 und 78: *„tanta odoris fragrantia ut omnes flores odoris jucunditate provocet."*

[5]) „Dieses Öl welches fast ebenso gemein ist, als das Terpentinöl, mit dem es fast alle Schriftsteller verwechseln, oder in Verdacht gestanden haben, es werde damit verfälscht, wird auf freiem Felde von Schäfern und anderen Hirten in Languedoc und Provence verfertigt."

„Wenn die Gattung Lavendel, wilder Lavendel oder *Aspic* genannt, welcher auf Hügeln und Wiesen dieser Provinzen häufig wächst, in Blüte ist, gehen die Schäfer zur Stadt um bei den Kaufleuten, die mit dem Öle handeln, eine große kupferne Blase mit verzinntem Hute, und einem etwas hohen Dreifuß zu holen. Sie lagern sich in einer Wiese neben einem Bache und destillieren das Spiköl folgender Gestalt. Sie schneiden die blühenden Spitzen der Spike ab, füllen die Blase damit, gießen Wasser hinzu, setzen den Hut dicht auf, zünden mit trockenen Kräutern ein gutes Feuer unter dem Dreifuß, und fangen in einer großen gläsernen Flasche dasjenige auf, was strählings herüber läuft. Wenn sie herüber gezogen haben, was die Erfahrung ihnen gelehrt hat, wieviel die Ladung einer Blase gibt, so leeren sie sie aus, füllen mit frischen Blumen und fangen wieder an zu destillieren. Sie tun dies von

In Arzneibüchern ist *Oleum spicae* schon im 13. Jahrhundert genannt worden[1], es hat aber erst in der ersten Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1543 Aufnahme gefunden; in der Ausgabe vom Jahre 1589 ist neben diesem und anderen ätherischen Ölen auch *Oleum lavandulae* aufgeführt. Die *Pharmacopoea Augustana* von Adolphus Occo enthält bis zur Ausgabe vom Jahre 1613 nur *Oleum spicae,* erst von da an außerdem noch *Oleum lavandulae.*

Spiköl ist in den ältesten Arzneiverzeichnissen und Taxordnungen deutscher Städte aufgeführt, daneben findet sich *Oleum lavandulae* erst in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582[2].

Die Angaben von Demachy und anderen Schriftstellern seiner Zeit stimmen mit den Behauptungen späterer Autoren, daß das im 18. Jahrhundert im Handel befindliche Spiköl wohl durchweg ein Destillat oder Gemisch von Terpentin- und Lavendelöl war, überein[3].

Die Ausbeute an Öl bei der Destillation von Spik- und Lavendelblüten scheint zuerst von W. Lewis[4] und Friedr. Cartheuser[5] ermittelt worden zu sein. Der sogenannte „Lavendel-

---

Ort zu Ort bis die Blütezeit vorüber ist. Sie füllen das abgesonderte Öl in lederne Schläuche. Wenn der Sommer vorüber ist, kommen die Destillateure zur Stadt, überliefern ihren Apparat dem Eigentümer und verkaufen ihm zu sehr mäßigem Preise die Frucht ihrer Nebenstunden, welcher reiner Profit für sie ist. Sie lassen zuweilen absichtlich Wasser im Öle, was man ihnen für Öl bezahlen würde, wenn man nicht die Vorsicht brauchte, die Schläuche einige Tage aufgerichtet liegen zu lassen, ehe man das Öl ausfüllt; öffnet man nun, so kommt das Wasser zuerst heraus."

„Dieses Öl ist im Geruche nicht eins der feinsten, dennoch aber vom Terpentinöle durch eine gelbliche Farbe und seinen Lavendelgeruch verschieden. Die Firnißmaler brauchen viel davon."

J. F. Demachy, *L'art du destillateur des eaux fortes.* Paris 1773. Deutsche Ausgabe „Laborant im Grossen" von Samuel Hahnemann. Leipzig 1784. Bd. 1, S. 250.

[1] Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher des 12. und 13. Jahrhunderts. In den Sitzungsberichten der Wiener Akad. der Wissensch. 1863. Bd. 42, S. 124.

[2] Register aller apothekischen Simplicien und Compositen, so in den beiden Messen zu Frankfurt a. M. durch die Materialisten, Kauffleut, Wurzelträger, Kräutler, auch durch die Apotheker daselbst verkaufft werden. 1582.

[3] Dulk, Commentar zur *Pharmacopoea Borussica.* 3. Aufl. 1833, Bd. 1, S. 643.

[4] Wm. Lewis, *The new Dispensatory.* London 1746.

[5] F. Cartheuser, *Elementa chymicae dogmatico-experimentalis.* Halae 1736. Vol. 2, p. 133 und 149.

campher“ wurde von Arezula[1]) um das Jahr 1785 und von Proust im Jahre 1800 beobachtet. Die ersten Untersuchungen des Lavendelöles sind von Th. de Saussure[2]) ausgeführt worden.

Salbeiöl.

Salbei scheint schon zur Zeit der Römer als Arzneipflanze in Ansehen gestanden zu haben[3]) und war unter den von Karl dem Großen zum Anbau empfohlenen Pflanzen[4]). In dem Destillierbuche Brunschwigs vom Jahre 1500 ist für die Destillation des Salbeiwassers ein Unterschied zwischen großer und kleiner Salbei gemacht[5]) und es wird in ihm auch das Kunigundenkraut *(Eupatorium)* als wilde Salbei bezeichnet und zur Destillation vorgeschrieben[6]).

Das destillierte Salbeiöl[7]) ist zuerst in der Taxe der Stadt Worms vom Jahre 1582 erwähnt und in das *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgenommen worden. Die Destillation des Öles ist um das Jahr 1688 von Begninus[8]) beschrieben, und die Ausbeute der Blätter an ätherischem Öle wurde von Wedel[9]) im Jahre 1715 und von Friedrich Cartheuser[10]) um das Jahr 1732 ermittelt. Cl. J. Geoffroy beobachtete im Jahre 1720 in dem Öl ein auskristallisiertes Stearopten, das er Salbei-

---

[1]) Arezula, *Resultado de las experiencias hechas sobre el alcanfor de Murcia con licencia.* Segovia 1789.

[2]) Annal. de Chim. et Phys. 4 (1790), 318; 18 (1792), 273; 49 (1804), 159.

[3]) Theophrasti *Historia plantarum.* Liber 6, cap. 2. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 381. Vol. 2, p. 510.

[4]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus.* Anno 812. Übersetzt und erläutert von A. Thaer in Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Aprilheft 1878, S. 241—260.

[5]) Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 103.

[6]) Ebenda fol. 117.

[7]) Siehe S. 36.

[8]) Johannis Begnini *Tyrocynium chymicum.* In Joh. Hartmannii *Opera omnia medico-chymica congesta atque pluribus aucta* a Conrado Johrenio. Francofurti ad Moenum. 1690. Vol. III, p. 27.

[9]) Wedel, *Dissertatio de Salvia.* Jenae 1715.

[10]) Cartheuser, *Elementa chymicae dogmatico-experimentalis, una cum synopsi Materiae medicae selectioris.* Halae 1736. Vol. 2, p. 87.

campher nannte[1]); dieses wurde im Jahre 1789 von Arezula[2]) in Cadix nochmals beobachtet und beschrieben.

Die erste Untersuchung der Salbeiblätter scheint Illisch[3]) in Riga im Jahre 1810 gemacht zu haben, während das Salbeiöl zuerst im Jahre 1829 von Herberger[4]) und im Jahre 1841 von F. Rochleder[5]) untersucht worden ist.

Melissenöl.

Ihres Wohlgeruches halber wurde die Melisse schon von den Griechen, Römern und Arabern[6]) und auch im Mittelalter in Italien, Deutschland[7]) und Skandinavien[8]) angepflanzt.

Zur Zeit der destillierten Wässer vom 15. bis 17. Jahrhundert war das Melissenwasser ein gangbarer Artikel. Das Melissenöl, das aber sicher kein reines Destillat gewesen ist, scheint erst um die Mitte des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein. Es findet sich zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 erwähnt.

Wie ein Rosmarindestillat im 16. Jahrhundert ein Vorläufer der *Eau de Cologne* des 18. und 19. Jahrhunderts war, so war ein wohlriechendes Destillat von Melisse, Citronenschale und Lavendel im 17. Jahrhundert und später ein sehr beliebtes Parfüm und Erfrischungsmittel. Es wurde von Karmeliter-Mönchen in Paris im Jahre 1611 eingeführt und erlangte als Karmelitergeist,

---

[1]) *Mémoires de l'Académie royale des sciences de Paris.* 1721, p. 163.

[2]) Arezula, *Resultado de las experiencias hechas sobre el alcanfor de Murcia con licencia.* Segovia 1789, p. 8.

[3]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **20** II. (1811), 7.

[4]) Buchners Repert. f. d. Pharm. **34** (1830), 131.

[5]) Liebigs Annalen **44** (1842), 4.

[6]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829, S. 453. — Platearius, *Circa instans.* Edit. Choulant. 1841. Vol. 1, p. 299. — Macer Floridus, *De viribus herbarum* etc. 1832. Editio Choulant, p. 64. — Plinii *Naturalis historiae libri* 37. Lib. XX, 45; Lib. XXI, 86. Editio Littré, 1877. Vol. 2, p. 18 u. 66. — Varro, *De agricultura* Lib. III, 16. Editio Nisard, p. 149. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 1, S. 362.

[7]) Conradi Gesneri *De Hortis Germaniae liber recens.* 1561, fol. 267b.

[8]) Henrik Harpestreng, *Danske Laegebok.* Kopenhagen 1826, p. 118.

Eau des Carmes, großen Ruf[1]). Später wurde das weingeistige Destillat als *Spiritus Melissae compositus* in die Arzneibücher aufgenommen.

Frühere Untersuchungen des Melissenöls sind von Schultz[2]) im Jahre 1739, von Friedr. Hoffmann[3]) um nahezu dieselbe Zeit und von Dehne[4]) im Jahre 1779 gemacht worden.

Isopöl.

Das Isopöl wurde früher arzneilich gebraucht und ist in den Arzneitaxen von Berlin vom Jahre 1574 und von Frankfurt vom Jahre 1582 aufgeführt.

Bohnenkrautöl.

Das Bohnenkrautöl ist schon in der Frankfurter Taxe von 1582 unter den arzneilich gebrauchten flüchtigen Ölen genannt.

Dostenöl.

Der Dosten gehörte schon im Altertum zu den Gewürzpflanzen[5]). Die in der Lutherschen Bibelübersetzung gebrauchte Bezeichnung „Ysop" galt nicht für *Hyssopus,* sondern für *Origanum*[6]). Das ätherische Öl desselben wurde im späteren Mittelalter gebraucht und ist in den deutschen Taxen des 16. Jahrhunderts aufgeführt.

Thymianöl.

Thymian war als Küchengewürz schon im Altertum bekannt und in Gebrauch, es dürfte aber wohl nicht *Thymus vulgaris,* sondern *Thymus capitatus* L. oder *Th. acinos* und andere

---

[1]) Siehe S. 71.

[2]) Schultz, *Dissertatio de Melissa.* Halae 1739.

[3]) Fried. Hoffmannii *Observationum physico-chemicarum selectiorum.* Halae 1722—1736. Lib. III, p. 19.

[4]) Crells Chemische Annalen 𝕴 (1780), 29.

[5]) Prosper Alpinus, *De plantis Aegypti liber.* Veneti 1591, cap. 20. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 374. — 1. Könige Kap. 4, V. 33. — 2. Mose Kap. 12, V. 22. — 3. Mose Kap. 14, V. 4. — 4. Mose Kap. 19, V. 6 und 18.

[6]) Rosenmüller, Handbuch der biblischen Altertumskunde. 1830.

Thymus-Arten gewesen sein[1]). Theophrast, Dioscorides, Plinius und Columella[2]) unterscheiden Thymian vom wilden Thymian oder Quendel (*Thymus serpyllum* L.), während im Mittelalter eine bestimmte Sonderung zwischen beiden nicht bei allen Schriftstellern bestanden zu haben scheint. Wohl aus diesem Grunde bezeichnete Valerius Cordus[3]) den Thymian als *Thymus nostras*.

Obwohl Thymian in der Heilkunde immer nur eine unbedeutende Verwendung gefunden hat, findet er sich, wie das daraus destillierte Öl, seit dem 16. Jahrhundert als offizinell in den meisten Arzneibüchern und in den Apotheker- und Spezereitaxen. Das Öl war ins *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgenommen.

Der Thymiancampher (Thymol) wurde zuerst von Caspar Neumann[4]) im Jahre 1719 und von Friedr. Cartheuser[5]) im Jahre 1754 beobachtet und von Lallemand[6]) im Jahre 1853 untersucht und Thymol genannt.

Menthaöle.

Verschiedene Minzarten, deren botanische Abstammung nicht mehr festzustellen sein dürfte, waren schon im Altertum bekannt und wurden als Küchengewürz[7]) und zum Teil wohl

---

[1]) Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, S. 1167. Die Erwähnung des Thymians in der Bibel beruht nach Tschirch (ebenda) auf einer falschen Übersetzung.

[2]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 385. — Plinii *Naturalis historiae libri* 37. Lib. XXI, 31. — Columellae *De re rustica*. Editio Nisard. 1877, p. 446.

[3]) Val. Cordi *Historiae plantarum*. Editio C. Gesneri. Argentorati 1561, p. 136.

[4]) Philosophic. Transactions of the Royal Soc. of London. 1724, 1725, 1733, 1734. — *Chymia medica dogmatico-experimentalis* 2, 282, und *Lectiones chymiae de salibus alcalinofixis et de camphora*. Berlin 1727, p. 135—137.

[5]) Cartheuser, *De sale volatile oleoso solido in oleis athereis nonnunquam reperto*. Dissertatio. Francofurto 1774. — Cartheuser, *Materia medica*. Vol. 2, p. 115.

[6]) Journal de Pharm. et Chim. III. **24** (1853), 274; Compt. rend. **37** (1853), 498.

[7]) Prosper Alpinus, *De plantis Aegypti liber*. Veneti 1591. Cap. 42, p. 61.

auch als Heilmittel schon von den Ägyptern[1]), Hebräern[2]) und den Römern[3]) gebraucht. Ähnliche Verwendung scheinen die Minzen bei den alten Deutschen gefunden zu haben. Unter den 73 nützlichen, zum Anbau empfohlenen Pflanzen des im Jahre 812 erlassenen *Capitulare* Karls des Großen[4]) sind drei Minzen genannt, unter diesen auch *„Mentha Menthastrum* und *Sisymbrium“*, wahrscheinlich wirkliche Menthaarten *(Mentha crispa)*[5]). In den Schriften der Äbtissin Hildegard vom Jahre 1160 sind *„Bachmyntza, Myntza major, Rossmyntza* und *Römische Myntza“* erwähnt[6]). In dem aus dem Anfange des 15. Jahrhunderts stammenden Gothaischen Arzneibuche[7]) ist auch „Crusemynte“ angeführt.

Wie damals jeder erkennbare, feste Unterschied zwischen den willkürlich bezeichneten Minzen fehlte, so sind auch verschiedene Minzarten ohne nähere Charakterangaben in den Destillierbüchern des 15. und 16. Jahrhunderts für die Bereitung destillierter Wässer gebraucht worden[8]). Auch die in den Taxen und älteren Arzneibüchern aufgeführten Minzöle lassen auf eine Unsicherheit der Herkunft von bestimmten Arten schließen. So gibt z. B. die Berliner Taxe vom Jahre 1574 nur *Oleum menthae* an, die Frankfurter vom Jahre 1582 *Oleum menthae, Oleum polemii* und *Oleum pulegii.*

---

[1]) G. Schweinfurth, Über Pflanzenreste aus altägyptischen Gräbern, in Berichte der deutsch. botan. Gesellschaft 2 (1884), 366.

[2]) Evang. Matthaei Kap. 23, V. 23. — Evang. Lucae Kap. 11, V. 42.

[3]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. p. 383. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. 19, cap. 8: *„Grato mentha mensas odore percurrit in rusticis dapibus.“* Lib. 20, cap. 14: *„Menthae ipsius odor animum excitat, et sapor aviditatem in cibis; ideo embammatum misturae familiaris.“* — Columellae *De re rustica,* Lib. XI, 3. Editio Nisard, *„Les agronomes Latins.“* Paris 1877. p. 445.

[4]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus.* Übersetzt und erläutert von A. Thaer in Fühlings Landwirtschaftl. Zeitung. Aprilheft 1878, S. 241—260.

[5]) Meyer, Geschichte der Botanik. 1856. Bd. 3, S. 406.

[6]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne. 1855, S. 1161.

[7]) Karl Regel, Das mittelhochdeutsche Goth. Arzneibuch. Gotha 1873, S. 21.

[8]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus* 1500, fol. 75b. — Val. Cordus, *Dispensatorium Noricum.* Editio Parisiis. 1548, p. 77, 284, 285, 378, 381, 418, 419, 432. — Gesner, *De Hortis Germaniae liber recens.* 1561.

Pfefferminzöl.

Ob unter den im Mittelalter gebrauchten Minzen die heutige Pfefferminze war, läßt sich nicht mehr ermitteln. In dem ältesten deutschen Destillierbuche, dem *Liber de arte destillandi* vom Jahre 1500[1]), sind für die Destillation arzneilich gebrauchter Wässer *Mentha aquatica, Mentha rubra, Mentha balsamica, Mentha sarracenica* und *Mentha crispa* als wohl unterschiedene Arten, indessen ohne jedwede Charakterisierung angegeben. Ob diese Arten mit den heute benutzten teilweise übereinstimmen, ist ebenfalls nicht sicher bekannt. Die einzigen bisher ermittelten, mehrere Jahrhunderte alten Exemplare von *Mentha piperita* befinden sich im Herbarium des British Museum in London. Sie hatte der englische Naturforscher John Ray im Jahre 1696 aus der Grafschaft Hertfordshire im südlichen England erhalten und als *Mentha palustris, „Peper Mint"*, beschrieben[2]). Die gut konservierten Pflanzen stimmen in allen wesentlichen Merkmalen mit der noch jetzt in Mitcham in der Graftschaft Surrey unweit London kultivierten Pfefferminze überein[3]). Die Kultur der Pfefferminze in Mitcham scheint um die Mitte des 18. Jahrhunderts begonnen zu haben und war am Ende des Jahrhunderts schon bedeutend; indessen wurde die Destillation des Pfefferminzöles bis zum Jahre 1805 nicht in Mitcham, sondern in London betrieben[4]).

Die englische Pfefferminzindustrie erreichte ihren Höhepunkt um das Jahr 1850, von wo an die amerikanische Konkurrenz einen bemerkbaren Rückgang der Produktion in England herbeiführte[5]).

Auf dem Kontinent scheint die Pfefferminze zur Öldestillation nicht früher als in England kultiviert worden zu sein. Sie wurde nach Angabe des Botanikers David Gaubius in Leiden um das Jahr 1770 im Utrechtschen *Hortus botanicus* gezüchtet[6]). Dieser erwähnt auch schon den aus dem Öle durch Abkühlung ge-

---

[1]) Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 75.
[2]) John Ray, *Historia plantarum.* London 1704. Vol. III, p. 284.
[3]) Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl. 1891, S. 726.
[4]) Lysons, *Environs of London.* 1800, p. 254.
[5]) Chemist and Druggist 1891, 405.
[6]) Pharm. Zentralh. 58 (1917), 221.

wonnenen „*Camphora europaea menthae piperitidis*" (Menthol)[1]. Inzwischen war auch die Bestimmung der Pflanze als *Mentha piperita* durch Linné erfolgt.

Um diese Zeit wurde die Pfefferminze auch schon in Deutschland kultiviert und wurde nach dem Vorgange der Londoner Pharmakopöe, welche sie im Jahre 1721 als „*Mentha piperitis sapore*" aufgenommen hatte, in Arzneibüchern und botanischen Werken berücksichtigt. Zur besseren Kenntnis in Fachkreisen scheint eine Abhandlung über die Pfefferminze von Knigge beigetragen zu haben[2].

Die älteste Pfefferminzkultur hat Japan besessen. Sie soll schon vor Beginn der christlichen Zeitrechnung ihren Anfang genommen haben, und selbst Menthol (*Hakuku, Hakka*) soll nach Flückiger dort nahezu ebensolange gewonnen worden und als Heilmittel in Gebrauch gewesen sein[3]. Die Worte *Hakuku* und *Hakka* bedeuten jedoch nach Naojiro Inouye[4]) nicht Menthol, sondern Pfefferminze. In dem ältesten medizinischen Werke Japans, dem *Daiso-Rui-Shu-Ho* (806—809) ist Pfefferminze noch nicht aufgeführt. Die Pflanze wird jedoch in dem von Tamba Yasuyori i. J. 984 zusammengestellten *Shin-J-Ho* unter der Bezeichnung *Megusa* (*Me* = Auge, *gusa* = Kraut) erwähnt, weil ein Augenwasser daraus dargestellt wurde. Wann Pfefferminzöl in Japan zuerst destilliert worden ist, ist unbekannt. Der Export des Öles hat erst im Jahre 1873 begonnen.

In Nordamerika[5] hat die Industrie der Pfefferminzölgewinnung im Jahre 1816 in Wayne County im Staate Newyork angefangen. Von hier breitete sie sich nach Ohio und von dort im Jahre 1835 nach St. Joseph County in Michigan aus. Der südwestliche Teil dieses Staates war 45 Jahre der größte Pfefferminz bauende Distrikt der Vereinigten Staaten. Später wurden Anbau und Destillation im nördlichen Indiana aufgenommen. Da der Wett-

---

[1]) Hieronymi Davidii Gaubii *Adversariorum varii argumenti liber unus.* Leidae 1771, p. 99—112.

[2]) Knigge, *De mentha piperitide commentatio. Dissertatio.* Erlangae 1780.

[3]) Flückiger, Pharmakognosie. 1891, S. 726.

[4]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1908, Anhang.

[5]) A. M. Todd, V. Internat. Kongreß f. angew. Chem. Berlin 1903, Referate der Sekt. IVa, 58. — Alice Henkel, U. S. Dep. of Agricult. Bur. of Plant Ind. Bull. No. 90, Part III.

bewerb mit den günstigeren westlichen Gegenden auf die Dauer nicht möglich war, hat die Gewinnung von Pfefferminzöl zu Anfang dieses Jahrhunderts in Wayne County und Ohio ganz aufgehört. Seit 1908 wird die Pfefferminzkultur auch in den an der Westküste Nordamerikas gelegenen Staaten Oregon und Washington betrieben, wo Klima und Boden hierfür außerordentlich günstig sind[1]).

Poleiöl.

Als Polei ist in Europa *Mentha pulegium* L. (*Pulegium vulgare* Mill.), von der es auch eine Anzahl von Bastarden gibt, seit dem Mittelalter und vielleicht schon früher[2]) arzneilich in Gebrauch gewesen[3]). Das destillierte *Oleum pulegii* war schon in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582 erwähnt und scheint, wie die Pflanze und ihre Destillate, im 16. und 17. Jahrhundert arzneilich verwendet worden zu sein.

Patchouliöl.

Nach E. M. Holmes[4]) erschienen die Patchouliblätter im europäischen Handel zuerst im Jahre 1826[5]). 1844 berichtet J. Pereira[6]) über einen Verkauf der Blätter in London, die zunächst zum Parfümieren von Textilien verwandt werden, um diesen den eigentümlichen Geruch der echten indischen Fabrikate zu verleihen.

Die Patchoulipflanze wurde zuerst beschrieben und abgebildet von Pelletier-Sautelet in Mem. de la Soc. Roy. des Sciences d'Orleans, V, Nr. 6[7]).

---

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. 12 (1923), 782.

[2]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. Editio Kühn-Sprengel. 1829, S. 377.

[3]) Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher des 12. und 13. Jahrhunderts. Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wissensch. Bd. 42 (1863), II, S. 137. (Es ist indessen nicht ausgeschlossen, daß sich das dort und früher erwähnte Poleiöl auf Quendelöl von *Thymus serpyllum* bezieht.)

[4]) Perfum. Record 4 (1913), 369.

[5]) J. J. Virey, Journ. de Pharm. 12, 2 (1826), 61.

[6]) Pharmaceutical Journ. I. 4, 808.

[7]) Siehe auch Pharmaceutical Journ. I. 8 (1849), 574.

Basilicumöl.

Basilicumöl scheint seit der Mitte des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gewesen zu sein. Es ist in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 unter den ätherischen Ölen aufgeführt. Destilliertes Basilicumwasser wurde schon im 15. Jahrhundert angewendet[1]).

Baldrianöl.

Baldrian war schon im Altertum unter dem Namen *Phu* bekannt und ist in älteren Schriften, so in denen des Dioscorides[2]) und Plinius beschrieben und später von Isaac Judaeus[3]), Constantinus Africanus[4]) und anderen Schriftstellern des Mittelalters unter den Heilmitteln erwähnt worden. Beide gebrauchten zum ersten Male den Namen *Valeriana*. In einer Arzneimittelliste der ärztlichen Schule von Salerno werden *Phu, Amantilla* und *Valeriana* als identisch genannt[5]). Im 11. Jahrhundert aber scheint nur noch der Name *Valeriana* in Gebrauch gewesen zu sein[6]), wenngleich der Name *Phu* sich bis zum 15. Jahrhundert in der Literatur erhalten hat[7]).

Im Mittelalter muß der Geruch der Baldrianwurzel ziemlich beliebt gewesen sein, da sie zum Aromatisieren von Zimmern, Kleidern und Wäsche[8]), wie die Wurzel der *Valeriana celtica* L. und der *Nardostachys Jatamansi* DC. *(Nardus indica)* im

---

[1]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* fol. 27.

[2]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 20 u. 348.

[3]) Isaac Judaeus, *Opera omnia.* Lugduni 1545, cap. 45. *„Fu, id est valeriana, melior rubra et tenuis."*

[4]) Steinschneider in Rohlfs Archiv für Geschichte der Medizin. 1879, S. 96. *„Fu, id est valeriana; naturam habet sicut Spica Nardi."*

[5]) S. de Renzi, *Collectio Salernitana. Alphita.* 1854. III, p. 271—322.

[6]) Cockayne, *Leechdoms, Wordcunning and Starcraft of Early England.* 1866. III. 6, 136.

[7]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Bononae 1488. Index.

[8]) Turner, *New Herball.* 1568. Part 3, p. 76. — Langhams *Garden of Health.* 1633, p. 598.

Altertum verwendet wurde[1]). Wie allgemein der Gebrauch der Wurzel besonders bei den Deutschen war, ergibt sich aus der großen Anzahl volkstümlicher Namen für sie, von denen schon die Äbtissin Hildegard[2]) im 12. Jahrhundert und Hieronymus Brunschwig[3]) zu Ende des 15. Jahrhunderts Verzeichnisse gaben.

In den Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts sind Vorschriften für Destillate der Baldrianwurzel mittels Wasser oder Wein enthalten.

Das destillierte Baldrianöl wurde von Friedr. Hoffmann, Herm. Boerhave und Cl. J. Geoffroy teils aus trockener, teils aus frischer Wurzel gewonnen[4]). Später beschrieb auch Graberg in Braunschweig das Öl[5]), und J. B. Trommsdorff untersuchte im Jahre 1808 die Wurzel[6]) und nannte im Jahre 1830 die in dem Destillationswasser enthaltene Säure Baldriansäure[7]).

Öl von Nardostachys Jatamansi.

Das Rhizom der im Himalayagebiete Nordindiens einheimischen, der Familie der *Valerianaceae* angehörenden *Nardostachys Jatamansi* DC. (*Patrinia Jatamansi* Wallich) und *Nardostachys grandiflora* DC. hat einen schwach an Moschus, stärker an Patchouli erinnernden Geruch. Dieser eigenartige Wohlgeruch fand im Altertum um so größere Wertschätzung, als die Wurzel ein beschränktes Herkunftsgebiet hatte. Sie diente besonders zur Herstellung parfümierter Fette für Salbung und Ölung und scheint als eins der kostbarsten Aromata gegolten zu haben[8]).

---

[1]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 7 und Vol. 2, p. 348. — Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 39 u. 106.

[2]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne, p. 1187.

[3]) Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 39.

[4]) Pfaff, System der *Materia medica.* Bd. 4 (1815), S. 172.

[5]) Lorenz Crell, Die neuesten Entdeckungen in der Chemie 6 (1782), 123.

[6]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 18 I. (1809), 3.

[7]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 24 I. (1832), 134.

[8]) Hohe Lied Salomonis Kap. 1, V. 12; Kap. 4, V. 13, 14. — Ev. Marci Kap. 14, V. 3—5. — Ev. Johannis Kap. 12, V. 3—5. — Horatii carmina. Lib. IV,

In späterer Zeit sind außerhalb Indiens andere aromatische Pflanzenteile zum Ersatz der indischen Narde *(Spikenarde)* in Gebrauch gekommen und nicht selten mit ihr verwechselt worden, vor allem die Moschuswurzel von *Ferula Sumbul* Hook. fil. und später die Wurzel der *Valeriana celtica* L.[1]).

Der ursprüngliche Name war hebräisch *Nerd,* griechisch (von der Sanskritbezeichnung abstammend) *νάρδος, ναρδόσταχυς,* lateinisch *Nardus indica, Nardus spica, Spica Nardus,* arabisch *Senubol* (Ähre). Der Name wurde später bei den verschiedensprachigen Völkern wohl auf ähnliche oder andersartige Aromata übertragen, oder es wurden diese mit Narde verwechselt. Im ersten Jahrhundert der christlichen Zeitrechnung unterschied Dioscorides[2]) schon zwischen *Nardus indica, syrica* und *celtica* und verstand unter *„Phu"*[3]) wahrscheinlich teils Narde, teils Valeriana. Scribonius Largus[4]) erwähnte als ähnlich riechend *Nardus indica, Nardus celtica, Stoechas, Nardus italica, Spica Nardi* (auch für *Lavandula*-Arten gebraucht) und indisches Gras (*Andropogon*-Arten)[5]).

In der mittelalterlichen Literatur wurde die ursprüngliche Narde nur noch einmal unter den kostbaren Räuchermitteln beim

---

carm. 13, V. 16—17. Es war römischer Brauch, bei Festmahlen die Gäste nicht nur mit Blumen zu bekränzen, sondern auch mit Narde zu salben:

„Cur non sub alta vel platano, vel hac
Pinu jacentes sic temere, et rosa
Canos odorati capillos,
Dum licet, Assyriaque Nardo
Potamus uncti."

(Horatii *Carmina.* Lib. 2, carm. 11.)

[1]) Sir Wm. Jones, *On the Spikenard of the ancients* in *„Asiatic Researches"* in *Transactions of the Society instituted in Bengal, for inquiring into the history and antiquities, the arts, sciences and literature of Asia.* Calcutta 1789. Vol. 2. (London Edition p. 416.) — Roxburgh, *Additional remarks on the Spikenard of the ancients.* Ebenda vol. 4, p. 97. — A. Meunissier, Parfum. moderne **15** (1922), 255; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 128.

[2]) Dioscoridis *De materia medicà libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 15—17.

[3]) Ebenda p. 20.

[4]) Scribonii Largi *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich. Leipzig 1887, p. 72.

[5]) Siehe S. 111, 202.

Einzuge des Kaisers Heinrich VI. in Rom erwähnt[1]). In mittelalterlichen Destillier- und Arzneibüchern ist indische Narde nicht mehr genannt worden, mehrfach dagegen *Spica* und *Spikenard*[2]).

Alantöl.

Wasserdestillate der Alantwurzel wurden schon im Mittelalter arzneilich gebraucht[3]). Das „*Oleum radicis helenii*" ist zuerst in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582 erwähnt.

Römisch-Kamillenöl.

Bei der Ähnlichkeit einiger *Anthemis*-, *Chrysanthemum*- und *Matricaria*-Arten ist es nicht mehr nachweisbar, welche davon von den Griechen und Römern kultiviert und gebraucht wurden, und welche Pflanze mit der Bezeichnung *Anthemis* in den Schriften des Dioscorides[4]), Plinius, Tragus[5]) und anderer Schriftsteller gemeint ist. Nach Gesners[6]) Angabe kam die römische Kamille aus Spanien nach Frankreich und Deutschland. Größere Berücksichtigung und arzneilichen Gebrauch scheint sie zuerst in England gefunden zu haben, in dessen südlichen Teilen die *Anthemis nobilis* L. verbreitet ist und kultiviert wird. Auch im 16. und 17. Jahrhundert wurden die verschiedenen Kamillenarten von Schriftstellern und wahrscheinlich auch in der Praxis nicht genau auseinandergehalten.

Der in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebende Hieronymus Bock (Tragus)[5]) nannte die Pflanze *Chamomilla nobilis*, und der in der zweiten Hälfte desselben Jahrhunderts lebende Joachim Camerarius, welcher die Pflanze als Zierpflanze in den Gärten Roms gefunden hatte, bezeichnete sie

---

[1]) Petrus D'Ebulo, *Carmen de motibus siculis*. Basiliae 1746, p. 23. — Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia*. 1879, p. 503.

[2]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus*. 1500, fol. 72. — Siehe S. 215, Note 1.

[3]) Ebenda fol. 19.

[4]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. Edit. Kühn-Sprengel. 1829, p. 482.

[5]) Hieronymus Tragus, *De stirpium maxime earum quae in Germania nostra nascuntur commentarium libri tres*. Argent. 1552, fol. 149.

[6]) Conradi Gesneri *De Hortis Germaniae liber recens*. 1561, fol. 253.

zuerst als Römische Kamille[1]). In den Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts scheint die gemeine Kamille vor der römischen so sehr bevorzugt zu sein, daß die letztere für arzneiliche Zwecke nicht oder nur wenig benutzt wurde, während sie in England fast ausschließlich als *Chamomile Flower* in Gebrauch war.

Kamillenöl.

Die gemeine Kamille, *Matricaria chamomilla* L., hat bei den Griechen und Römern arzneiliche Anwendung gefunden und ist in deren Literatur mehrfach erwähnt worden[2]). Auch im Mittelalter wurden Kamillenblüten gebraucht und geschätzt. Brunschwig[3]) beschrieb ihre Destillation.

Das wegen seiner blauen Farbe auffallende Öl scheint seit der Mitte des 15. Jahrhunderts bekannt gewesen zu sein. Saladin erwähnt es in seiner Heilmittelliste[4]), und der Arzt Joachim Camerarius[5]) in Nürnberg gewann es im Jahre 1588. Conrad Gesner[6]) und Porta[7]) destillierten das Öl unter Anfeuchtung der Blüten mit *Aqua vitae* (Spiritus).

Destilliertes Kamillenöl ist zuerst unter dem Namen *Oleum matricariae* in der Taxe der Stadt Berlin vom Jahre 1574 aufgeführt worden.

Die blaue Farbe des Kamillenöles schrieb man anfangs einem aus den Destilliergefäßen herrührenden Kupfergehalte zu, bis Simon Paulli und Christoph Herford in Kopenhagen im Jahre 1664 nachwiesen, daß das Öl auch bei der Destillation aus Glasgefäßen eine tiefblaue Farbe hat[8]).

---

[1]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia.* 1879, p. 383. — Camerarii *Hortus medicus et philosophicus.* Francofurti 1588, p. 39.

[2]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. 1829, p. 482—483. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Liber XXII, 26. Edit. Littre. Vol. 11, p. 82. — Palladii *De re rustica.* Editio Nisard. 1877, p. 608.

[3]) Hieronymus Brunschwig, *De arte destillandi.* 1500, fol. 38.

[4]) Saladini Asculi *Compendium aromatariorum.* Venetii 1488. Index. Nach Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, Abt. 2, S. 987 war das von Saladin erwähnte Öl jedenfalls ein *Oleum infusum.*

[5]) Camerarii *Hortus medicus et philosophicus.* Francofurti 1588, p. 39.

[6]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555, p. 222.

[7]) Gio. Battistae Portae *De destillatione.* Romae 1608, p. 83.

[8]) Simonis Paulli *Quadripartitum botanicum de simplicium medicamentorum facultatibus, etc.* Argent. 1667, p. 425.

Durch Dampfdestillation im Großen ist Kamillenöl erst um das Jahr 1882 von dem Apotheker Franz Steer[1]) in Kaschau in Ungarn gewonnen worden.

Die erste Untersuchung von Kamillenöl machte Zeller[2]) im Jahre 1827.

Rainfarnöl.

Das destillierte Wasser der Rainfarnblätter und Blüten war im Laufe des 16. und 17. Jahrhunderts ein gangbares Arzneimittel[3]). Das destillierte Öl ist zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 und in dem *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 genannt.

Die erste Untersuchung des Öles ist von J. Persoz[4]) im Jahre 1841 ausgeführt worden.

Wermutöl.

Wermut soll schon den Ägyptern im 16. Jahrhundert vor der christlichen Zeitrechnung bekannt gewesen sein[5]). Auch im alten Testament[6]) ist die Pflanze mehrmals erwähnt worden. Ob die jetzige *Artemisia absinthium* L. oder eine andere ähnliche Artemisiart im frühen Altertum gebraucht und in späteren Schriften als Wermut übersetzt worden ist, läßt sich nicht entscheiden.

In der Literatur der Griechen und Römer hat Wermut selten Berücksichtigung gefunden, ist aber in den Schriften des Dioscorides erwähnt worden[7]). Im 9. Jahrhundert ist Wermut als Heilmittel von Walafried Strabus[8]) und im 12. Jahrhundert von

---

[1]) Buchners Repert. f. d. Pharm. 61 (1837), 85.

[2]) Ebenda 25 (1827), 467.

[3]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 94.

[4]) Compt. rend. 13 (1841), 436; Journ. für prakt. Chem. 25 (1842), 55, 60.

[5]) Papyrus Ebers, Jahresbericht f. Pharm. 1880, 26. — Flückiger, Pharmakognosie. 1891, S. 686.

[6]) 5. Mose Kap. 29, V. 18. — Sprichwörter Salomos Kap. 5, V. 4. — Prophet Amos Kap. 5, V. 7 und Kap. 6, V. 12. — Jeremias Kap. 9, V. 15; Kap. 23, V. 15. — Klagelieder Jeremiae Kap. 3, V. 15 u. 19.

[7]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 367.

[8]) Walafridi Strabi *Hortulus. De viribus herbarum.* Editio Choulant 1832, p. 147.

der Äbtissin Hildegard[1]) gepriesen worden. Von der Zeit an wurde er in Arzneibüchern hin und wieder genannt, er fehlt aber in den meisten Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts, obwohl die Pflanze deren Verfassern bekannt[2]) und von Brunschwig destilliert worden war[3]).

Das destillierte Wermutöl war Porta[4]) um das Jahr 1570 bekannt, und es ist von ihm die blaue Farbe des Öles beschrieben worden. Das Öl wurde zuerst von Fr. Hoffmann in Halle untersucht und zu arzneilichem Gebrauche empfohlen[5]). Später haben Cl. J. Geoffroy[6]), Fr. Kunzemüller[7]), Buchholz[8]) und Margueron[9]) das Öl untersucht.

Costuswurzelöl.

Die Costuswurzel von *Saussurea lappa* Clarke, die von den Chinesen seit den ältesten Zeiten für zeremonielle Zwecke und zu Räucherungen verwendet wurde, erwähnen nach E. M. Holmes[10]) Theophrastus (370 v. Chr.), Plinius (um 50 n. Chr.) und Arrianus aus Alexandria (um 60 n. Chr.). In Indien war sie schon i. J. 300 v. Chr. bekannt, denn sie wird im *Arthásâstra* des Kautilya[11]) als zoll- und abgabepflichtige Ware aufgeführt. Die bei den Griechen *κόστος* genannte Wurzel war im Altertum

---

[1]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Edition Migne *Patrologiae cursus completus.* 1855, p. 1171.

[2]) Conradi Gesneri *De Hortis Germaniae liber recens.* 1561, fol. 243.

[3]) Hieronymus Brunschwig. *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 112. — Brunschwig bezeichnete und unterschied die zur Destillation des Wermutwassers gebräuchlichen Arten als *Absynthium ponticum, Absynthium cretensis, Absynthium marinum.* — Siehe auch Murrays *Apparatus Medicaminum.* Göttingiae 1766. Vol. 1, p. 118.

[4]) Portae *De destillatione libri IX.* Romae 1608, p. 79.

[5]) Friedr. Hoffmannii *Observationum physico-chemicarum selectiorum libri.* Halae 1722. Lib. III. Observ. I, p. 9 et 355.

[6]) Mémoires de l'académie des sciences de Paris 1721.

[7]) Crells Chem. Annalen 1784, 206.

[8]) Göttlings Almanach für Scheidekünstler und Apotheker 1785, 101.

[9]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 5 II. (1798), 202.

[10]) Chemist and Druggist 100 (1924), 413; Bericht von Schimmel & Co. 1925, 17.

[11]) v. Lippmann, Chem. Ztg. 1925, No. 134 u. 135.

als Spezerei und zur Bereitung eines dem Nardenöle ähnlichen Salbungsöles[1]), sowie auch als Heilmittel hochgeschätzt. Dioscorides[2]) unterschied zwischen weißem arabischem, indischem und schwarzem syrischem Costus. Garcia[3]) erwähnt, daß Costus in Kleinasien, Syrien, Arabien und Persien gebraucht werde, daß er aber nur in Indien wachse. Nicht zu verwechseln mit der Costuswurzel ist die oft als *Costus dulcis* bezeichnete Rinde von *Canella alba.*

---

[1]) S. 214. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 90 und Bd. 2, S. 580. — Dymock, *Materia medica of Western India.* 1885, p. 449.

[2]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 15 u. 29.

[3]) R. Sigismund, Die Aromata. Leipzig 1884, S. 34.

Geschichte der Destillierweisen und der Destilliergeräte.

Ein kurzer geschichtlicher Rückblick auf die Genesis der Destillierweisen und der Destilliergeräte, von der primitiven *„Cucurbita“*, dem *„Alembic“* und *„Berchile“* bis zu den Dampf- und Vakuumapparaten unserer Zeit, gewährt nicht minder als die im vorigen Kapitel in Betracht gezogenen literarischen Dokumente einen Einblick in die allmähliche Entwicklung der Destillierkunst und der Gewinnungsweisen der destillierten Öle, sowie ein besseres Verständnis dafür, welch' lange und wechselvolle Bahn auch dieser scheinbar moderne Industriezweig bis zur jetzigen technischen und wissenschaftlichen Vollendung zu vollbringen hatte[1]).

Bekanntlich galt am Anfange der Menschengeschichte das Feuer als etwas Übernatürliches, als ein von Prometheus aus der hehren Götterwelt auf die Erde gebrachter Götterfunke, den die Menschen von jeher im Religionskultus benutzt haben. Wurde das Feuer von den ältesten Stämmen der Perser als ein göttliches Element verehrt, so benutzten es die Chinesen im frühesten Altertum für die Entwicklung einer wenn auch primitiven, so doch bewundernswerten Industrie, und die Heilige Schrift berichtet in ihren ältesten Urkunden, daß Tubal-Kain „ein Meister in allerlei Erz- und Eisenwerk“ gewesen sei[2]), und daß zur Erbauung des babylonischen Turmes Backsteine gebrannt worden

---

[1]) Es sei hier hingewiesen auf die 1911 erschienene Schrift von H. Schelenz „Zur Geschichte der pharmazeutisch-chemischen Destilliergeräte“, die von Schimmel & Co. dem Bericht April 1911 als Sonderbeilage beigegeben wurde. Im Buchhandel durch Julius Springer, Berlin, zu beziehen.

[2]) 1. Buch Mose Kap. 4, V. 22.

seien[1]). Nach der apokryphen Urkunde *Ayur-Vedas*[2]) wurden von den Indern schon frühzeitig nicht nur Schmelz- und Brennöfen sondern auch Destillieröfen benutzt, und diese haben in der langen und hochentwickelten Kulturepoche der Ägypter vielfachen Gebrauch gefunden.

Von der Zeit der Araber an und durch das ganze Mittelalter hindurch galt die Erschließung der irdischen Stoffe und der pflanzlichen und tierischen Gebilde durch Schmelz-, Sublimier- und Destillieröfen als die edle und „subtile" Werktätigkeit des mehr als zehn Jahrhunderte fortbestehenden Trachtens nach der Auffindung des „Steins der Weisen". Dieser sollte nicht nur zur Verwandlung unedler Metalle in Gold, sondern auch zur Gewinnung einer *„Quinta essentia"* für die Wiederherstellung und Erhaltung der Gesundheit und für die Verlängerung des Lebens dienen. Die für diese hermetischen Künste und alchemistischen Zwecke im Laufe langer Zeiträume gebrauchten Feuerherde, Gefäße und Gerätschaften haben daher nicht nur an sich, sondern auch als wesentliche Hilfsmittel der Technik Wert. Sie gewähren eine interessante Illustration des von alters her und in mannigfacher Form durch alle Jahrhunderte fortbestehenden Bestrebens nach der Aufschließung und innersten Erkenntnis der Naturkörper durch mittelbare oder unmittelbare Einwirkung der Wärme in Schmelzöfen, in Sublimieröfen und in Destillieröfen. Die ersteren beiden dienten dem Suchen nach dem *„lapis philosophorum"*, die letzteren mehr für die Auffindung der *„Quinta essentia"* aus organischen Gebilden. Als letzte Hypothese in dieser langen Epoche praktischer Bestrebungen und theoretischer Spekulation gestaltete sich die Doktrin vom Phlogiston, mit deren Beseitigung die Jahrtausende währenden Wunderlehren und Glaubenssätze über die elementare Natur der materiellen Gebilde der Erde am Ende des 18. Jahrhunderts zum Abschluß gelangten.

Die erste aus den Schriften des Altertums überkommene, allerdings wohl erst im Mittelalter bildlich dargestellte, sichere Angabe, welche auf eine Art primitiver Destillation schließen läßt, ist die Erwähnung der Gewinnungsweise von Cedernöl,

---

[1]) 1. Buch Mose Kap. 11, V. 3.
[2]) Siehe Seite 17.

πισσέλαιον (Terpentinöl?), in den Schriften des Herodot, Dioscorides und Plinius[1]). Es soll aus dem Harze durch Auskochen in Wasser in einem offenen, tönernen Kessel in der Weise gewonnen worden sein, daß über quer darüber gelegte Holzstäbe Schichten von Wolle ausgebreitet wurden, in welchen sich die aufsteigenden Dämpfe verdichteten (Fig. 4). Die Wolle wurde von Zeit zu Zeit durch frische ersetzt und die gesättigte durch Ausdrücken mit den Händen ausgepreßt, auch wurde das sich auf der Oberfläche des Wassers ansammelnde Öl abgehoben.

Fig. 4.

Von den bei den Ägyptern gebräuchlichen Destilliergefäßen[2]) sind wohl manche auf die Araber übergegangen und von diesen nachgeahmt und verbessert worden. Zu den ältesten Schriften, die über Destillierweisen und Destilliergeräte Auskunft geben, gehören die des im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung lebenden griechischen Arztes Dioscorides[3]) aus Anazarbus in Cilicien und des im 5. Jahrhundert nach Chr. in Konstantinopel lebenden griechischen Gelehrten Zosimos[4]) von Panopolis. In einer in der Leidener Bibliothek befindlichen handschriftlichen arabischen Übersetzung des *Liber de materia medica* von Dioscorides sind, wie wohl auch im

---

[1]) Herodoti *Historiae*. Lib. II, 85. — Dioscorides, *De materia medica*. Lib. I, 34, 39, 80. — Plinius, *Historia naturalis*. Lib. 15, cap. 6—7 und Lib. 16, cap. 22. „E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra habitum ejus expansis, atque ita expressis . . . . color oleo fulvus".

[2]) Ägyptische und griechische Destilliergeräte, die hauptsächlich der Destillation des Quecksilbers dienten, aus dem III. und IV. Jahrhundert sind abgebildet in Dujardin, *L'art de la Distillation*. Paris 1900. Diese Abbildungen stammen aus einem Manuskript der Markusbibliothek in Venedig aus dem Ende des X. Jahrhunderts; sie sind entnommen dem Buche von Berthelot: *Introduction à l'Etude de la Chimie des Anciens et du Moyen-âge*. 1889.

[3]) Siehe S. 21.

[4]) *Περὶ ὀργάνων καὶ καμίνων* (von Geräten und Öfen). Siehe S. 24.

griechischen Urtexte, schon Destillationsherde und Geräte, darunter die *cucurbita* und der *alembic,* erwähnt und beschrieben worden[1]).

Wie in der ältesten Mythologie und den Schriftzeichen der frühesten Völker Tierbilder als symbolische Zeichen gedient haben, so sind auch im Altertum bei der Herstellung von Schmucksachen und von allerhand Gebrauchsgegenständen und Geräten vielfach Tiergestalten die Vorbilder gewesen. Das-

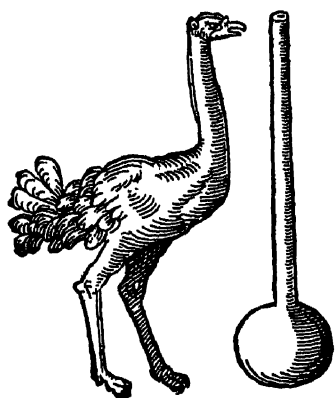



Fig. 5.

Fig. 6.

selbe scheint auch für die Gestaltung primitiver Digerier- und Destilliergefäße stattgefunden zu haben. Eine derartige bildliche Darstellung ist aus den Schriften des Zosimos und wahr-

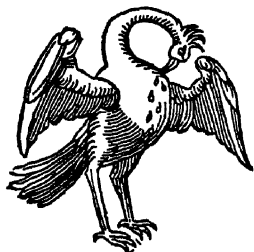



Fig. 7. Fig. 8.

scheinlich auch aus anderen in die der Araber und aus diesen im weiteren in mittelalterliche alchemistische Werke übergegangen[2]).

---

[1]) Auszüge aus dieser wie aus weit späteren arabischen Schriften des Rhases und eine unbedeutende Abbildung eines arabischen Destillierapparates sind von Prof. E. Wiedemann im 32. Bande (1878), 575 der „Zeitschrift der deutschen morgenländischen Gesellschaft" veröffentlicht worden.

[2]) Joannis Rhenani, Medici, *Solis e puteo emergentis: sive dissertationis chymia technice practica, materia lapidis philosophici et clavis operum* Paracelsi, *qua abstrusa implicantur deficientia supplentur.* Francofurti 1613, Pars 1. *Theoremata chymio technica.*

Das Vorbild des einfachen Kolbens ist die Gestalt des Straußes[1]) (Fig. 5), das der Retorte die einer Gans (Fig. 6) oder eines Pelikans[2]) (Fig. 7) gewesen. Für Kolben *(cucurbita)* und Helm *(alembicus)* diente die Gestalt des Bären[3]) (Fig. 8). Eine verbesserte Form dieses einfachen Destilliergerätes findet sich in den Schriften Gebers[4]) und Abulcasis[5]). Der letztere beschrieb nicht nur gläserne, sondern auch aus glasiertem Ton gefertigte Destilliergefäße (Fig. 9) und eine Art fraktionierter Destillation zum Zwecke „besserer Abkühlung und Trennung sub-

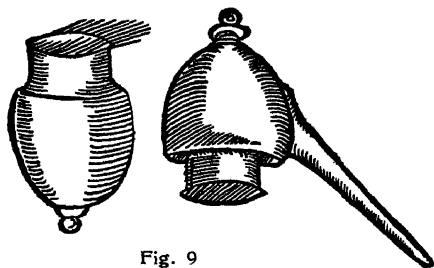



Fig. 9

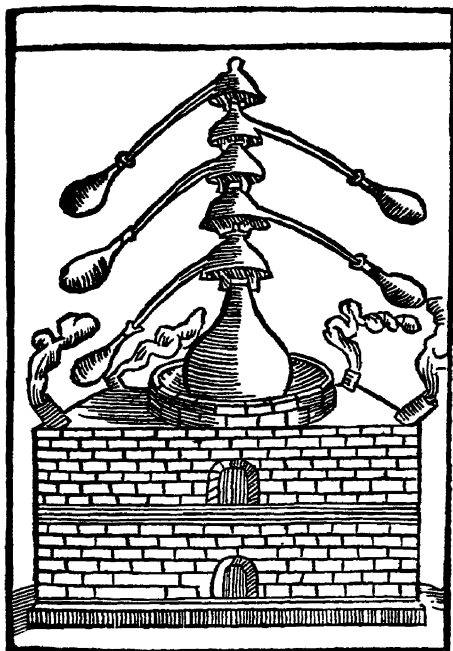



Fig 10.

tiler Geister" durch das Übereinanderstellen mehrerer Destillierhelme (*alembices*[6]), Fig. 10).

---

[1]) „phiala est vas vitreum ex ventre in modum sphaerae rotundo gracilem canalem in proceritatem emittens."

[2]) „pelicanus est vas circulatorium e figura pelicani pectus suum rostro fodientis, pullosque suos refarcientis nuncupatum, amplo ventre sensim in angustiis collum vergente, quod retortum et curvatum os rursus in ventrem immittit."

[3]) „cucurbita est vas plerumque turbinatum, in cucurbitae vel pyri formam utero turgescens. Cucurbita cum suo alembico juncta ejusmodi est."

[4]) Gebri *Summa perfectionis magisterii.* Gedani 1682.

[5]) Siehe S. 27.

[6]) *Liber servitoris* Bulchasin-Ben-aberazerin. Venetiae 1471. Lib. 27, p. 247. „Modus alius cui vult destillare paucam aquam. Accipe ollam ex aere, et imple eam aqua, et pone super lanem ignis, et pone os ejus coopertorium perforatum foraminibus duobus vel tribus vel pluribus, aut paucioribus ventribus, secundum quod poterit capere coopertorium ollae, et sint ventres ex vitro ...."

Aus den Schriften von Geber und Abulcasis und des zwischen beiden im 9. Jahrhundert nach Christus in Bagdad lebenden ausgezeichneten Arztes und Schriftstellers Rhases (El Râzi) ergibt sich, daß die Araber schon im 8. Jahrhundert einen Unterschied der Destillation über freiem Feuer, aus dem Wasserbade und aus dem Aschenbade machten[1]). Geber[2]) hat beide Methoden genau beschrieben.

Der bologneser Arzt und Alchemist Joh. Costaeus[3]) von Lodi empfahl zur besseren Abkühlung den Schnabel des Alembic durch kaltes Wasser abzukühlen (Fig. 11 u. 12) und zur Verfeinerung der Destillate das Wasserbad (*balneum*

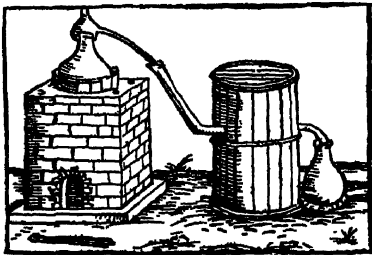



Fig. 11.

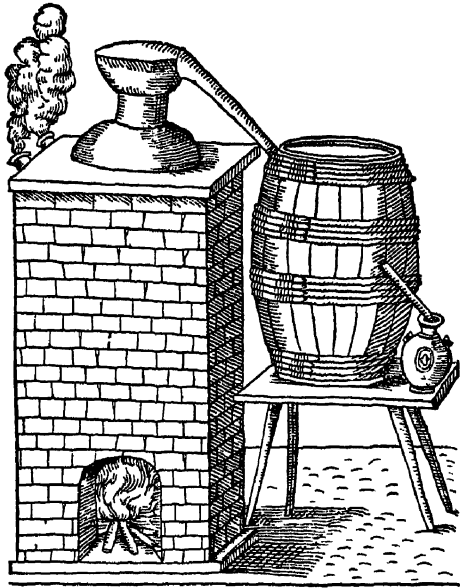



Fig. 12.

Mariae, Fig. 13) und das Sandbad (*balneum arenae,* Fig. 14) zu verwenden.

Unter den von den Arabern hinterbliebenen Schriften enthält das genannte Werk des Abulcasis treffende Beschreibungen damaliger Destillierweisen und Destilliergeräte[4]).

Durch den vom 14. Jahrhundert an zunehmenden Betrieb der Destillation des „gebrannten Weines" gewannen besonders

---

[1]) Das Buch der Geheimnisse des Abû Bekr Ben Zakarîjâ Er-Râzî. Fleischers Katalog No. 266. Leipziger Stadtbibliothek. Codex K. 215.

[2]) Gebri *Summa perfectionis magisterii,* cap. 50. *Ex bibliotheca vaticana exemplari.* Gedani 1682.

[3]) Mesue, *Simplicia et composita, et antidotarii novem posteriores sectiones adnotationes.* Venetiae 1602.

[4]) Siehe S. 28.

die zur Abkühlung der Dämpfe dienenden Teile mancherlei Verbesserungen. Das Schnabelrohr des Helmes oder seine Verlängerung wurde entweder gerade, oder zu einer Spirale (Schlangenrohr, *Serpentina*) gebogen, durch ein Faß geleitet und in diesem mit Wasser gekühlt. Diese schon den Arabern bekannte Anordnung wurde damals allgemein für die Destillation des Weines und gegorener Pflanzensäfte gebraucht. Als Beispiele derartiger Destillierapparate sind „die mancherley Kühlungen der Teutschen und Welschen Weinbrenner“ in den Destillierbüchern der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts, namentlich in Brunschwigs, Ulstads, Ryffs und Lonicers Schriften textlich und bildlich beschrieben. In diesen ist ein schon mit vielem Geschick kon-

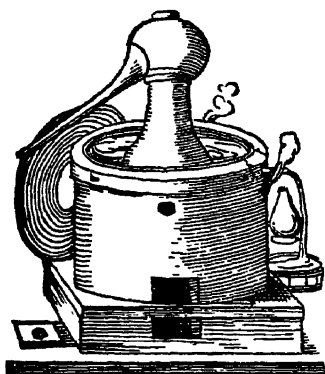



Fig. 13.

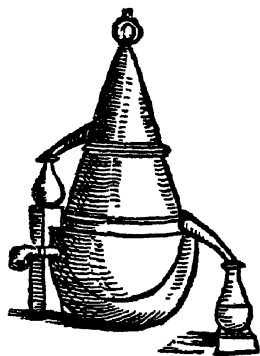



Fig. 14.

struierter Destillierapparat erwähnt, dessen Blase, Helm und äußerer Kühlmantel aus Kupferblech gefertigt waren. Die Form dieser kopfartigen Erweiterung des Helmes mit dem an den unteren offenen Rändern dicht auf die Blase lutierten äußeren Mantel gab zu dem Namen „Mohrenkopf“ Veranlassung. Die Kühlung geschah durch stets erneutes durch den äußeren Mantel strömendes kaltes Wasser (Fig. 15).

Als die vollkommenste Kühlungsweise für die Destillation des Weingeistes *(aqua vitae)* galt die von den Arabern überkommene, deren Abbildung Brunschwig als Titelbild des zweiten Bandes seines im Jahre 1507 erschienenen Destillierbuches gewählt hat und welche auf S. 45 wiedergegeben ist. Die wellenlinig gewundenen, aufwärts steigenden Verbindungsrohre *(serpentinae)* zwischen den beiden Retorten *(cucurbitae)* und Vor-

lagen *(receptacula)* passieren an den Kreuzungen ein mit kaltem Wasser gefülltes Rohr. Die Kühlung ist für die Verdichtung des gesamten Dampfes zu gering. Das Schlangenrohr wirkt daher als Dephlegmator und verstärkt den Alkoholgehalt des Destillates. Das hebt auch Brunschwig richtig hervor:

„diweil die Geister, so über sich getrieben werden, vil reyner und subtiler seind, denn in solchem aufsteigen alles, so schwer, irdisch oder flegmatisch ist, nit hinauf kommen mag. Darumb die Geyster des weins am flüchtigsten über sich, aber anderer materi, so mehr mit flegmatischer feucht behafft, under sich getrieben werden.“ [1])

Fig. 15.

Weit langsamer und schwerfälliger scheint sich die Vervollkommnung der Gerätschaften für die Gewinnung der „gebrannten Wässer“ und der bis dahin erst wenig berücksichtigten und benutzten destillierten Öle vollzogen zu haben. Bei der leichteren Verflüchtigung des Weingeistes galt das Wasser als „die ander substanz, so der ersten subtilen am nächsten und gleichförmigsten ist“, das Öl aber als „die feist und ölig substanz,

[1]) Hieronymus Brunschwigs *De arte destillandi.* Vol. 2, liber 1.

die man abzeuchen und separiren muss mit sterkerer und heftigerer hiz". Bei derartiger Annahme hatte sich der Glaube gefestigt, daß das Flüchtige und Subtile die Materie zur Purifikation möglichst durchdringen und erschöpfen (resolvieren) müsse. Es wurden daher für die sogenannte Zirkulation wunderliche Geräte und Wärmequellen zur Erreichung dieser Zwecke erdacht, welche alle indessen auf ein längeres Digerieren und eine unabsichtliche Verflüchtigung des oftmals durch Gärung gebildeten Weingeistes, sowie des Aromas hinausliefen.

Die „Zirkulation" galt daher nicht nur als Inbegriff, sondern auch als ein wesentlicher und vorbereitender Teil der Destillation. Man glaubte dadurch die schließlich zu destillierenden Pflanzen- und Tierstoffe zur Veredlung des „geistigen Wesens" und für

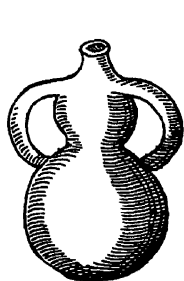
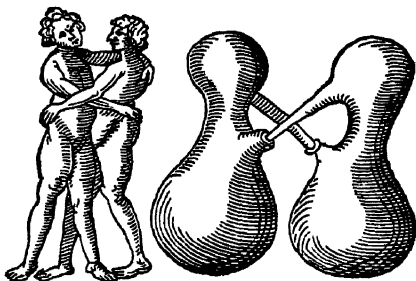



Fig 16. Fig. 17.

dessen leichtere und bessere Trennung vorzubereiten und zu „purifizieren". Es wurden dazu verschiedenartige, vielfach nach symbolischen Vorbildern geformte Gefäße gebraucht. Die einfachen *„Circulatoria"* waren gewöhnliche Glaskolben, Retorten mit verschiedenartig gebogenen Schnäbeln, auch sogenannte Harngläser, bei den alten Ärzten für die Diagnose sehr wesentliche Gefäße.

Als eine vollkommenere und die „Geister" besonders verfeinernde Art der Zirkulation galt die in den mit Rückflußrohren versehenen „Pelikan"- (Fig. 16) und Doppel- oder Zwillings-Zirkulatorien[1]) (Fig. 17) ausgeführte.

[1]) „duota est vas circulatorium a duabus auribus, vel viro utrumque brachium lateribus applicatum habente, dictum, hujus inferior pars est in modum cucurbitae, cui impositus est alembicus in summo canalem habens; in loco autem conneviente duobus rostris incurnatis et in cucurbitam a capitello humorem, condensatum ducentibus praeditum."

Noch absonderlicher als die Gestalt der „*Circulatoria*" war die für die oft von Gärungs- oder Fäulnisprozessen begleitete Zirkulation angewendete Wärmezufuhr. Es wurden dafür nicht nur das Wasserbad (*balneum Mariae*, Fig. 18) und das Aschen-

Fig. 18.

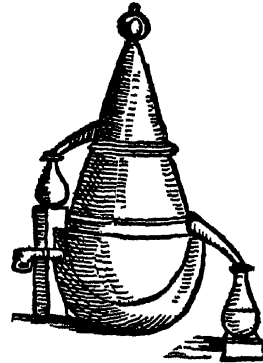



Fig. 19.

(*balneum per cinerem*, Fig. 19), sondern auch das Sonnenbad (*destillatio solis*, Fig. 20) gebraucht. Auch wurden die Zirkulationsgefäße in gärenden Brotteig eingesenkt und mit diesem im Ofen erwärmt (*destillatio panis*), oder sie wurden in faulenden, mit Wasser angefeuchteten Pferdedung eingebettet, welcher in Gruben auf ungelöschten Kalk geschichtet war (*destillatio per ventrem equinum*, Fig. 21).

Fig. 20.

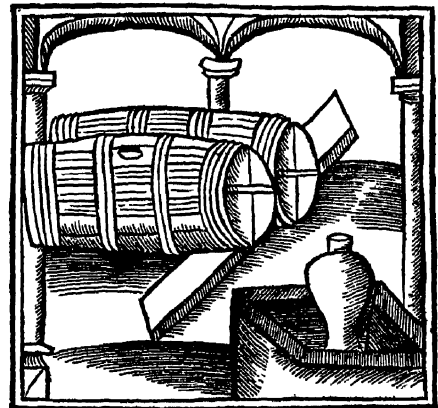



Fig. 21.

Als außer der Weingeistdestillation auch die der arzneilich benutzten aromatischen Wässer in Gebrauch kam, bereitete die Abkühlung der Dämpfe erhebliche Schwierigkeit, weil eine beträchtlichere Hitze für die Destillation erforderlich wurde. Auch

brannte schwereres, auf dem Boden der Destillierblase liegendes Pflanzenmaterial leicht an, wodurch das Destillat einen brenzlichen Geruch und Geschmack bekam. Bei starker Hitze trat eine bedenkliche Überhitzung der meistens aus Blei oder Zinn konstruierten Helme und Abflußrohre ein, während bei Anwendung von mäßiger Hitze die Ausbeute an Destillat ungenügend blieb. Zur Überwindung dieser Nachteile und, um das Zurückfließen des im Helme verdichteten Destillats zu vermeiden, sowie

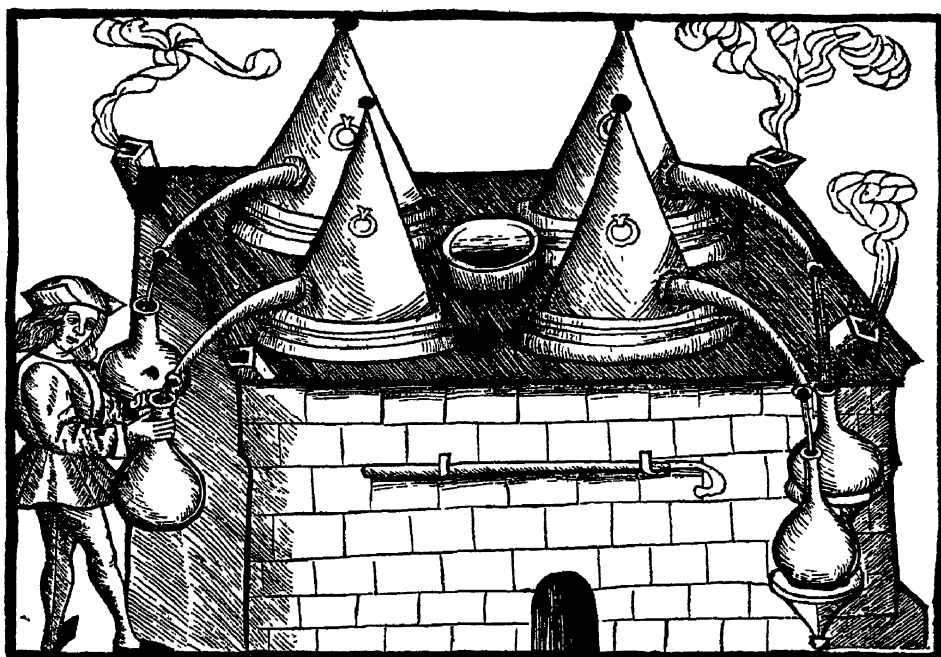



Fig. 22.

zur Verstärkung der Luftkühlung, konstruierte man schon im 15. Jahrhundert den als Rosenhut (Fig. 1 S. 44 u. Fig. 22) bekannten Helm. Dieser hatte an der Basis in der Höhe des Schnabels eine innere um den Helm in gleicher Höhe herumlaufende Rinne, durch die das sich an den oberen Wandungen des Helmes verdichtende und ablaufende Wasser zum Schnabel hinaus in die Vorlage geleitet wurde. Der Rosenhut bildete somit einen an sich wenig wirksamen Luftkühler, der seinen Zweck weit weniger erfüllte, als der für die Weingeistdestillation gebrauchte „Mohrenkopf“ (S. 228, Fig. 15).

Der erste Übergang zu einer besseren, durch kaltes Wasser bewirkten Abkühlung bei der Bereitung der destillierten Wässer bestand darin, den Kopf des Helmes *(alembic)* mit einer Rindsblase zu umhüllen, an deren unterem, fest gebundenem Teile ein hölzerner Ablaufhahn eingefügt wurde. Das damit hergestellte haubenartige Bassin (Fig. 23) wurde mit durchströmendem Wasser kühl gehalten. In ähnlicher Weise wurde auch der Helm mittels eines beckenartigen, durch Lutieren angefügten oder angeschmolzenen, metallenen Aufsatzes umgeben. Mit durchlaufendem kaltem Wasser ließ sich der Helm gut kühlen (Fig. 24). Durch eine bei dem „Rosenhut“ (S. 231, Fig. 22)

Fig. 23.

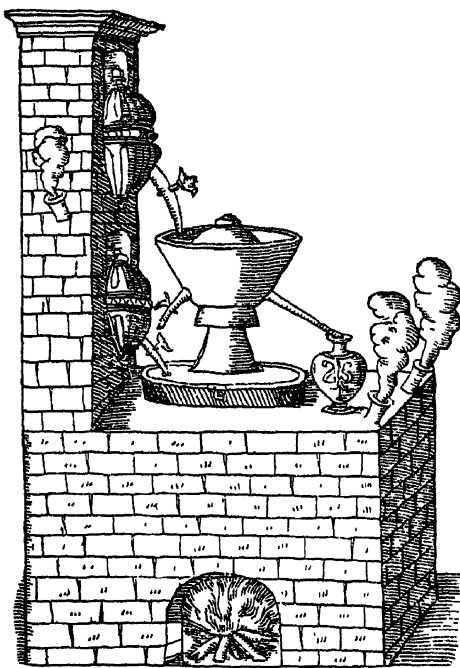



Fig. 24.

beschriebene innere horizontal laufende Rinne lief auch hier das an den inneren Wandungen des Helmes abgekühlte Destillat in das Auffangegefäß.

In Walter Ryffs um die Mitte des 16. Jahrhunderts verfaßtem Destillierbuch[1]) sind Destillierapparate mit Kühlrohren, welche durch Gefäße mit kaltem Wasser geführt sind, beschrieben und abgebildet. Der erste Apparat hat, vom Helme ausgehend, zwei Abzugsröhren (Fig. 25), die durch ein Faß mit Wasser hindurchgeleitet sind. Indessen erklärt schon Ryff diese Kühlweise als

---

[1]) Siehe S. 50.

ungenügend und empfiehlt dafür die Kühlung durch ein Schlangenrohr in zwei verschiedenen Formen (Fig. 26 und 27), für deren Gebrauch er folgende Erklärung gibt:

Fig. 25.

Fig. 26.

„Die Spiritus sollen durch sonderliche Instrument recht digerirt oder gekult, und von der unmessigen hitz und erbrennung solcher geyster abgezogen werden, als nemlich mit den rören so mit vilen krümmen durch ein wasser geht, von irer seltsamen krümme wegen *Serpentina* genannt, das

ist Schlangenrör. Solcher rören empfahen die erhitzigten geyster, so von der werme aufgetrieben werden, und füret sie durch die vile krumb lini, und wider durch das wasser damit sie genügsamlichen gekület werden .... Zu einem Destillationsgeräthe nit allein in der Abstraction der spiritus oder geyster, sondern auch zu mancherley Destillation, als nemlich der Emacerirten oder wol erhitzigten, Purificirten oder Dirigirten Weckholderbeer, Stichasblumen, Spic, Lawendel, und anderer dergleychen öliger, hitziger und feyster gewechs und Wurzeln, von welcher wir das oel abziehen wöllen, darumb schaff dir ein küpfferin oder idin kessel zu Destilliren durch den dampff des hitzigen Wassers. Auf diesen kessel lass dir einen helm ..... bereiten von guter erden, innerhalb und außerhalb wol verglasurt. Dieser helm sol sich auf den kessel wohl schliessen, also dass es nit möge ausriechen. .....
Dieser helm sol oben ein loch haben, darin du die rören oder Serpentine stecken, und auch auf das best vermachen mögest, welches Serpentin durch ein wasser gericht sol werden, das allezeit kalt sei, damit die geyster, so fast

Fig. 27.

rein und subtil, ganz leichtlich zu verhitzigt und verbrennt werden, on underlass kühlung und erquickung empfahen. Solch Serpentin magstu nach mancherley art und manier bereyte, also dass die geyster under sich oder ober sich getrieben werden[1]."

Einen absonderlich konstruierten Apparat (Fig. 28) für die Destillation aromatischer Wässer und Öle empfahl Adam Lonicer in seinem im Jahre 1573 erschienenen Kräuter- und Destillierbuche. Die Beschreibung in Uffenbachs Übersetzung lautet:

„Von Gewürzen und allerhand Saamen, als von Nägelein, Zimmet, Muskatnuss, Anissamen, Römisch Kümmel, Wisskümmel, Fenchelsaamen und dergleichen, kann man mancherley edle und köstliche Öle abziehen. Und dieweil solche Öle nun sehr gemein im Gebrauch seien habe ich die Form und Weise der gemeinen Instrument und Ofens, sammt der Destillation hiebey gesetzt (Fig. 28). Man bereitet einen gemeinen Destillirofen, wie zu

[1] W. Ryff, New gross Destillirbuch, wohlbegründeter Destillation. Frankfurt a. M. 1567, fol. 21.

einem einfachen *balneo Mariae* pflegt gemacht werden, darin. setze man ein kupffern Blase so ziemlich grosz ist, dasz sie eine gemeine Masz oder sechs haltet. Solcher Blasen Hals oder Mund sol oben handbreit weit sein, und über den Ofen herausgehen. Darauff stürtzet oder decket man ein kupffern Hut, so wol darin einschliesset. Solcher Hut soll oben ein Rörlin haben so eines Fingers dick weit ist und eines halben Fingers lang über sich gehet. Daran steckt man die blechen Rören, so uff die art, wie folgende Figur ausweiset, bereitet sein, dass sie gehet in ein andern kupffern Kolben, so auch einen Hut mit einem Rörlin oben hat. Darauff setzet man ein andere auch

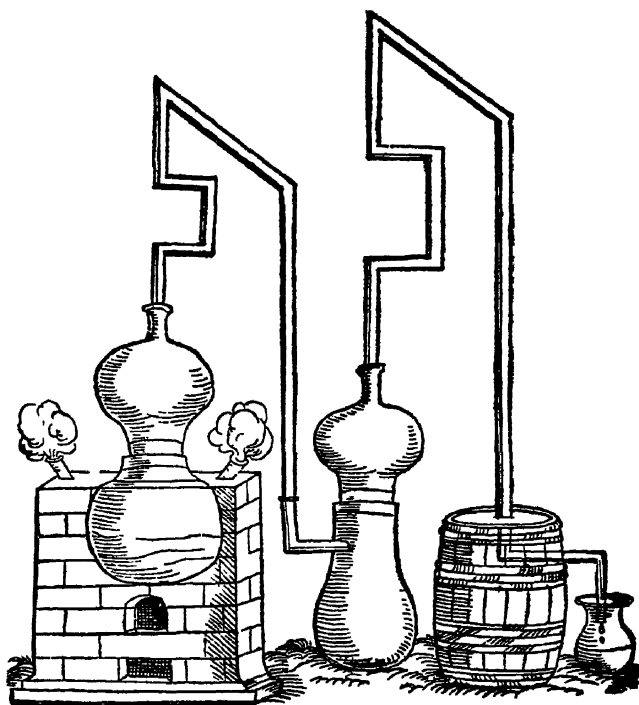



Fig. 28.

dergleichen blechen Rören oder *Serpena* in welche durch ein Vasz, in ein Fürlegerglasz, darin die destillirte Materie fliesset, ausgehet. So man nun von Gewürtze oder von Samen die *Olea* distillirn will, sol man die kupffern Blase so in dem Brennofen stehet halb vol Brunnenwasser füllen, und darnach die Gewürtze oder Samen, darvon man die *Olea* abziehen will wol zerstoszen, derselben ein Pfund oder zwei darin thun. Die Instrument oder Rören an allen Orten, da sie zusammen gesteckt werden, wol gehab mit Ochsenblasen und Meel verwaren, und das Feuer undermachen. Erstlich sanfft und darnach je lenger je hefftiger regieren. Solche Distillation gehet geschwind naher, in drei oder vier Stunden. Wann nun die beste *Spiritus*

also herausz gefließzen und abgelauffen sein, sol man das *Oleum* so oben in dem Glasz schwimmet, sauber darvon in ein besonder Gläszlin geschicklich absondern."[1])

Endlich wurde schon von den Arabern und wahrscheinlich noch weit früher die, wenn mit Feuer geheizt wurde, unserer sog. „trocknen Destillation" in der Wirkung ziemlich gleichende „absteigende Destillation" für empyreumatische Öle und für Teeröle benutzt. Sie wurde zur Zeit des Wiederaufkommens der Destillierkunst auch für die Gewinnung der Öle mancher Hölzer, Rinden und Gewürze angewendet; vor allem wurden von alters her Wacholderholz und später auch Franzosenholz, Zimt, Nelken, Macis und andere Gewürze durch diese Art „Under sich Destillation" *(destillatio per descensum)* destilliert. Der Ofen enthielt in der Mitte eine Scheidewand mit einer zentralen Öffnung, in welcher ein mit einem unteren schnabelartigen Loche versehener Topf eingehängt oder eingemauert war. Auf die in die obere Wölbung des Ofens mündende Öffnung wurde

Fig. 29.

Fig. 30.

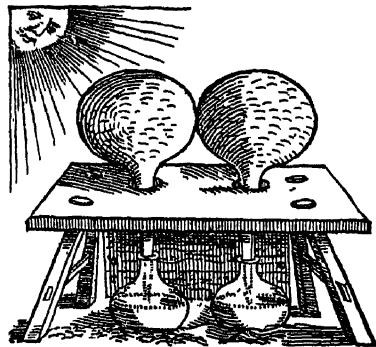



Fig. 31.

ein rundes Drahtnetz gelegt, und ein zweiter mit der zu destillierenden trocknen Substanz gefüllter Topf wurde mit der Mündung

[1]) Adami Loniceri Kräuter Buch und künstliche Conterfeyungen sammt der schönen und nützlichen Kunst zu destilliren. Von Petrus Uffenbach in's Teutsche übertragen. Ulm 1703, S. 18—19.

auf die des unteren auflutiert. Die Erhitzung geschah dann durch ein um den oberen Topf angebrachtes Feuer (Fig. 29). Auch grub man den unteren Topf in die Erde und feuerte um den auf diesen in derselben Weise gefügten oberen Topf.

Für die *„destillatio per descensum“* im kleinen Maßstabe wurden auch Glasgefäße mit seitlicher Erhitzung (Fig. 30), ja für manche leicht destillierbare Stoffe auch durch Sonnenwärme (*destillatio solis,* Fig. 31) erhitzte gebraucht. In späterer Zeit und bis zur Gegenwart geschieht die Darstellung empyreumatischer Öle sowie der feineren Teerarten in gußeisernen oder Steingutzylindern.

Wie der Titel einiger der erwähnten älteren Schriften über die Konstruktion der Herde und Öfen *„de fornacibus construendis“* bekundet, wandte man, abgesehen von den Zeitaltern der Ägypter und Araber, im Mittelalter auch der Bauart der Destillieröfen wiederum größere Aufmerksamkeit zu. Die Destillierbücher des 16. Jahrhunderts geben dafür textlich und bildlich umfassende und gute Auskunft. Außer den damals gebräuchlicheren, in den Figuren 11, 12, 15, 18, 22, 24, 25 und 26 veranschaulichten Destillierapparaten, wurde zu Ende des 16. und während des 17. Jahrhunderts der sogenannte „Faule Heinz“ oder *Athanor* (von ἀθάνατος unvergänglich), von Ulstad *„furnus Acediae“* genannt (Fig. 32), bevorzugt und für die Destillation der Wässer und Öle am meisten gebraucht. Er enthielt über einer gemeinsamen Feuerung drei oder mehr Destillierkolben mit Rosenhuthelm (S. 231, Fig. 22). Die Feuerung endete in ein zentrales eisernes, kupfernes oder Steingutrohr, dessen obere Mündung durch einen Deckel verschlossen werden konnte. Durch seitlich neben der Feuerung angebrachte Schieber konnte die Zuströmung der Hitze beliebig unter jede Destillierblase oder Retorte geleitet und damit die Destillation geregelt werden.

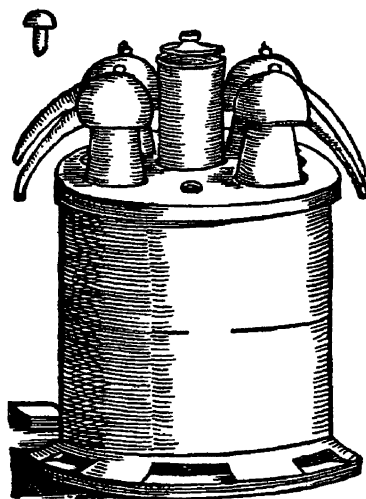



Fig. 32.

Für massenhafte Destillation in vielen einzelnen Retorten oder Kolben scheinen nach Art der sogenannten Galeerenöfen

auch größere Kapellenöfen in Gebrauch gewesen zu sein. Ihre Abbildungen und Beschreibungen in manchen Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts dürften indessen mehr die Möglichkeit als die Wirklichkeit der Ausübung darstellen. Die Abbildungen dieser Öfen gingen von einem Destillierbuch in das andere über, haben indessen in der Praxis wohl kaum Anwendung gefunden. Unter anderen sind sie auch ausführlich in Text und Bild in Matthiolus' und Lonicers zuvor genannten Werken beschrieben und abgebildet, entweder terrassenförmig (Fig. 33) oder bienenkorbartig (Fig. 34) gebaut. Diese letztere Form mit den seitwärts eingesetzten oder zwischen den Kacheln eingelassenen Destillierretorten und deren Gebrauchsweise beschreibt Matthiolus in folgenden Worten[1]:

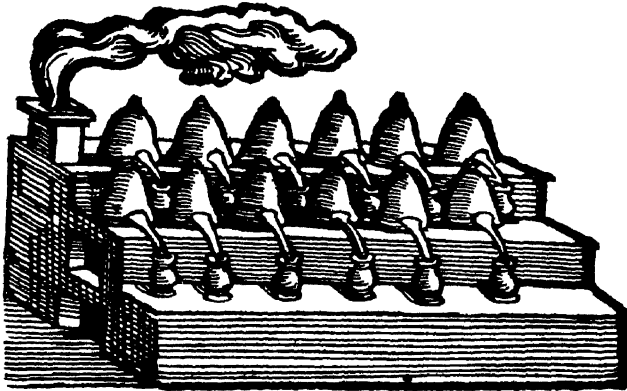



Fig. 33.

„Ultima hac fornace utuntur Veneti ac Neapolitani, qui vitreis alembicis abundant. In aqua una tantum die et nocte, sicco ignis calore, eliciunt quae ultra centum libras. Fornax rotunda est, ut ex imagine hic appicta apparet, fornacibus, quae in Genuanorum visuntur vaporariis, omnino similis. Continet haec circumcirca numerosa fictilia, intrinsecus vitro incrustata, urinalis formam referentia et diligente sane artificio argillaceo luto agglutinata, quibus singulis per rotum fornacis ambitum singuli adduntur vitrei alembici, e quorum vertice ex globulo ad hoc parato, recipientia crassiusculo funiculo ad alligata, pendent. Calefit haec fornax eodem modo, quo Germanicorum vaporariorum fornacis. Atquedum ignis vehemens est, vacua relinquunt vasa, donec parumper remittatur, ne violento calore plantae et

---

[1]) Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia. Supplementum: De ratione destillandi aquas ex omnibus plantis: et quomodo genuini odores in ipsis aquis conservari possint.* Basilia 1565, p. 5.

flores exurantur. Tunc itaque plures ministri, qui hoc tantum artificio aluntur, obstructo undique fornacis ostio, ne conclusus expiret calor, herbas fictilibus injiciunt, et simul vitreos applicant alembicos. Atque in hunc modum copiosas eliciunt aquas et olea, quae longe meliores habentur, quam quae plumbeis conficiuntur instrumentis, quod nullam metallorum contrahunt infectionem.“

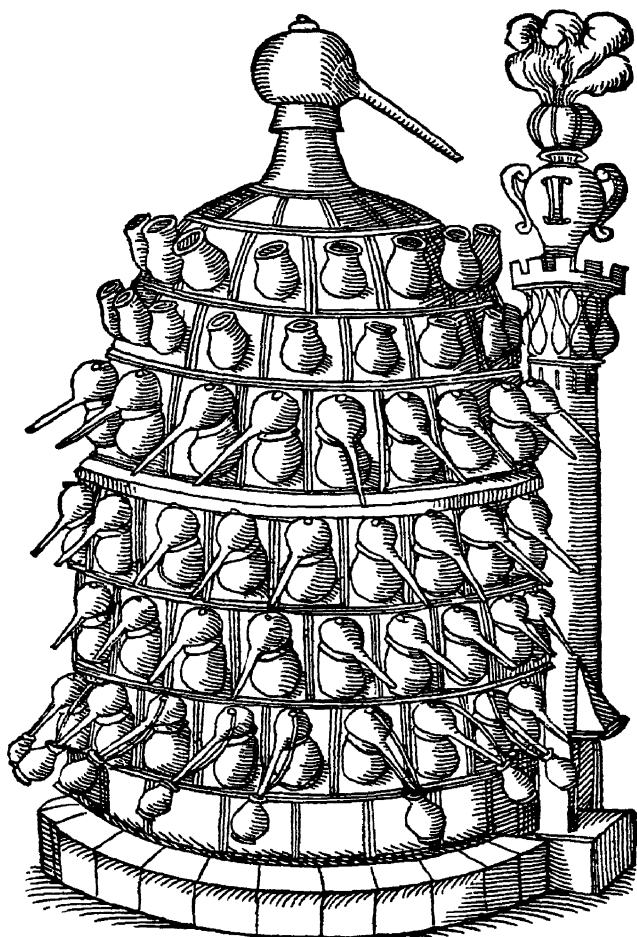



Fig. 34.

Haben auch die Verfasser der Destillierbücher des 16. Jahrhunderts der Reihe nach das bahnbrechende Werk von Brunschwig, besonders hinsichtlich der Abbildungen, als Vorbild genommen, so bekunden ihre Schriften doch vielfach eine erhebliche Verschiedenartigkeit der Anschauungsweisen, der praktischen Fertigkeit und Erfahrung und der Originalität ihres

Wissens und Könnens. Bei dem geringen Verkehr im öffentlichen Leben arbeiteten und wirkten die meistens weit von einander entfernt und ohne näheren Verkehr lebenden Laboranten und Schriftsteller, jeder in seiner Sphäre und Weise, oft wenig vertraut mit den Schriften der Vorzeit und mit den Arbeiten der Zeitgenossen. Das bekunden in unverkennbarer Weise auch hinsichtlich der Destillierweisen der aromatischen Wässer und Öle die im Laufe der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts verfaßten Werke von Philipp Ulstadt, Walter Ryff, Adam Lonicer, Valerius Cordus und Conrad Gesner. Alle diese fußten wesentlich auf Hieronymus Brunschwigs Schriften, dennoch standen ihre Ansichten über das Wesen der Destillation und über die Art und Weise der Destilliermethoden und Destilliergeräte weder mit denen Brunschwigs, noch mit denen ihrer Zeitgenossen in Übereinstimmung.

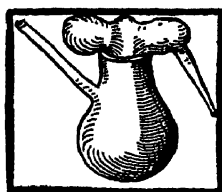



Fig. 35.

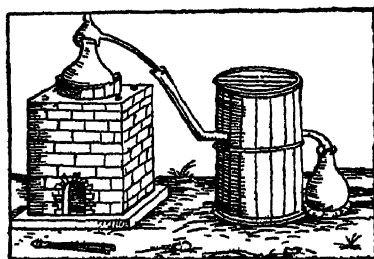



Fig. 36.

Wie wenig praktische Erfahrung und Belesenheit in der Fachliteratur bei den hervorragendsten Laboranten jener Zeit in ihren Arbeitsweisen und Schriften zuweilen zu finden war, ergibt sich unter anderem aus der Konstruktion der Destilliergefäße So benutzte und empfahl zum Beispiel der theoretisch so kundige Valerius Cordus[1]), ungeachtet längst bekannter, rationeller Destillierapparate, als ein besonders kunstfertiges und zweckdienliches Destilliergefäß „ein Kolb mit einem angeschmelztem Helm" (Fig. 35), während sein Zeitgenosse Conrad Gesner[2]) für

---

[1]) Valerii Cordi *Annotationes in* Pedacei Dioscoridis *de Materia medica libros quinque. Liber de artificiosis extractionibus.* Liber II. *De destillatione oleorum.* Anno dei 1540, p. 229.

[2]) *Thesaurus* Euonymi Philiatri, Ein köstlicher Schatz usw. Zürich 1555, fol. 216. Wie man möge Oel separiren und abziehen von den Specereyen, Blümen und Samen. Ausgabe vom Jahre 1583, S. 206.

denselben Zweck einen seit längerer Zeit gebrauchten Destillierofen benutzte (Fig. 36).

Wie befangen indessen die Ansichten auch dieses theoretisch und praktisch gleich gebildeten und erfahrenen Mannes über das Wesen der Destillation der ätherischen Öle noch waren, ergibt sich aus folgenden im Auszuge wiedergegebenen Beschreibungen Gesners über die Gewinnung destillierter Öle und des Weingeistes aus Wein:

„Die Specerey (Nelken, Muscatnuss, Safran, Macis, Benzoe, Myrrha, Storax usw.) wird grob gepulvert, dann mit *aqua vitae* durchfeuchtet und bei gelinder Wärme destillirt ...... wenn das Öl anfahrt zu fliessen, so nimm die materi der specereyen aus dem Kolben und thus in ein säcklin, welches wohl verbunde sye mit einem faden, und trucks aus under einer prässen. Also dass der beide bläch der pressen wohl heiss machest. Und also gebührt es sich das ausgetruckt öl zu destilliren, rectificiren und circuliren, damit auff diese weis das rein lauter öl werde geschieden von der groben yrdischen materi. Demnach mag man wol wiederumb die häpffen putrificiren und digeriren mit dem vorgemelten *aqua vitae*, so von anderem abgesünderet worden. Unn zum letzten wiederumb destilliren."[1])

Hierbei wurde die Destillation im Beginne unterbrochen, das mit ätherischem Öle durchdrungene fette Öl abgepreßt, und von dem Rückstande durch Destillation nochmals ätherisches Öl gesondert.

Für die Gewinnung des ätherischen Öles von Blumen gibt Conrad Gesner folgende Anleitung:

„Die Blümen der Spicken oder des Lavender solt du eine kurze Zeit lang sonnen in einer grossen gläsinen retorte und darnach ein Wasser in einem alembik darvonnen destilliren und abziehen. Dieses Wasser durch den ganzen Sommer gesetzt an eine warme statt an die Sonnen, so treybt es für und für öl über sich, welches öl du allwägen solt von dem wasser separiren und absündern mit einem fäderlich (Federfahne) und dasselbe fleyssig behalten in einem gläsinen guttern (Flasche) wohl vermacht und verstopfet."[2])

Für die Destillation läßt Gesner Anis- und andere Umbelliferen-Früchte zerstoßen und mit Wein durchfeuchten (fol. 227). Wacholderbeeren werden *per descensum* destilliert, und das gewonnene empyreumatische Öl durch *destillatio per ascensum* rektifiziert (fol. 231).

Als ein Beispiel der unfertigen Ansichten über die Natur der Destillation und der Destillationsprodukte mag noch eine

---

[1]) *Thesaurus* Euonymi Philiatri, Ein köstlicher Schatz usw. Zürich 1555, fol. 215—237.

[2]) Ebenda fol. 222.

von Ulstad[1]) gegebene und auch von Gesner[2]) benutzte Anweisung für die Rektifikation des Weingeistes angeführt werden.

„Wann weyn zwey oder drey mal fleyssig und ordentlich destillirt sein wird, so nimm einen reinen und dunnen Schwamm und zerhauwe denselbigen in so grosse stuck, welche in der grösse sygend, dass sy oben für an allen orten inwendig der kolbensmogind anrüren. Der selbig schwamm sol angebunden werde und mit zweyen oder dreye schnürlinen, welche für den kolbe härausreichind, damit so du demnach einen helm darauf setzest, die schwämm nit mögind an boden des destilliergefesses fallen, und dieselbigen schwämm söllend vorhin in baumöl gesetzt werden, und demnach wiederum ein wenig ausgetruckt, damit nicht etwan das baumöl in den kolben herabtrieffe, und der materi so man zum destilliere genomme hat, vermischt werde und wann du jm also thon hast, so setz ei helm darauff welcher allenthalben verstriche seyge, damit kein dampff nirgends heraus gan möge. Unnd durch diesen schwamm werdend die aufgetribenen geyster des aquae vitae simplicis seer wäsentlich und feyn destilliert. Also was grober unreiner, yrdischer und ungedöuwter materi und substanz ist, mag von wägen dess öls nicht durch den schwamm gan und durchtringen. Und so du den gebrannten weyn auff diese weys und art zu destillieren zu hand nimbst, so wirst du mer in einem abzug schaffen, dann sunst in dreyen."

So wenig ergiebig, wie schon zuvor erwähnt, das von den vernichtenden Stürmen des Dreißigjährigen Krieges gelähmte 17. Jahrhunderts für die Weitergestaltung der Destillierkunst und anderer technisch-wissenschaftlicher Gewerbe im allgemeinen war, so wendete sich doch das Bemühen der wenigen tätigen Laboranten neben der Vervollkommnung der Geräte auch mit besserem Verständnis der der Destillierweisen zu. Wie das Destillierbuch Brunschwigs und die seiner Nachfolger ein Abbild der praktischen und theoretischen Kenntnisse des 16. Jahrhunderts einerseits, und andererseits der Irrtümer und Unfertigkeiten der Laboranten darbot, so gewährte auch das mehr als ein Jahrhundert später verfaßte Destillierbuch des hervorragendsten Praktikers des 17. Jahrhunderts, Rudolph Glauber[3]), ein nicht minder anschauliches Bild der Destillierweisen und Geräte der Laboranten der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts. Waren auch Glaubers Tätigkeitsgebiet in Laboratorienarbeiten und das in seinen Werken berücksichtigte Material umfassender, so

---

[1]) *Coelum Philosophorum* seu liber de secretis naturae. Argentor. 1528.
[2]) Thesaurus de remediis secretis. Vol. 1, fol. 68. Tiguri 1552.
[3]) Johanni Rudolphi Glauberi *Furni novi philosophici* oder Beschreibung der neu erfundenen Destillirkunst. Amsterdam 1648 — Leiden 1648 — Prag 1700.

beschäftigte er sich doch auch mit der Destillation aromatischer Pflanzen, der Gewürze und Spezereien. Dabei scheinen er und seine Zeitgenossen besonders auf die Verbesserung der Destillationsweisen zur Erzielung höherer Ausbeuten bedacht gewesen zu sein. Es wurde dafür, wie schon auf S. 70 erwähnt, in durchaus rationeller Weise ein Hilfsmittel durch die Erhöhung des Kochpunktes des zur Destillation verwendeten Wassers gewählt. Dies wurde durch Zusatz von Salzen erzielt. Eine eigentümliche Destillierweise der ätherischen Öle unter Salzsäurezusatz beschreibt Glauber folgendermaßen:

„Fülle einen gläsernen Kolben voll mit Cinnamomum oder anderem Holz, Samen, Macis etc. und giesse darauf so viel *Spiritus salis*[1]), dass es das *lignum* bedecke, setze solchen mit einem alembic in das Sandbad, gieb Feuer, dass der *Spiritus salis* koche, so steigt mit wenig *phlegmate* alles Öl über, denn der *Spiritus salis* durchdringet wegen seiner Schärfe das *lignum*, macht das Öl ledig, dass es desto lieber übersteiget. Also wird auff solche Weise das Öl nicht wegen grosser Menge des Wassers verschmieret und verlohren sondern in kleinen Gläsern mit wenig Wasser aufgefangen und separiret . . . . . Auf solche Weise mit dem *Spiritus salis* kann man aus allen theuerbaren *Vegetabilibus* ihr liebliches Öl mit Nutzen machen. Desgleichen können auch alle Gummi und Harze, wie Mastix, Olibanum etc. in klare *Olea* durch Hülff des *Spiritus salis* destillirt werden.“[2])

Zur Entfärbung und Verbesserung der destillierten Öle, sowie zur Auffrischung durch Alter dunkel gewordener Öle, z. B. Zimt-, Nelken- und Macis-Öl, beschreibt Glauber dann weiter ihre Rektifikation *per retortam* mit *Spiritus salis*[3]).

Für die Destillation der Vegetabilien mit Salz und verdünnter Salzsäure gibt Glauber folgende Anweisung:

„Die *olea aromatum seminum, florum, herbarum, radicum, lignorum* etc. werden gemacht, indem die Samen gemahlen, die Blumen, Kräuter und Wurzeln kleingehackt, die Hölzer geraspelt und mit soviel Wasser angefüllt werden, dass dieselben wohl darinnen schwimmen und maceriren können und noch feuchtigkeit genug bleibe, damit dieselben bei der Destillation nicht anbrennen und statt eines lieblichen ein brenzliches Öl erhalten werde. Trockene Samen, Blumen, Kräuter, Wurzeln und Hölzer müssen zuvor etliche Tage in dem Wasser stehen und sich erhitzen, ehe sie können destillirt werden, und muß auch das Wasser zu den trockenen Species gut gesalzen werden, dadurch dieselben erweichen und ihre *olea* desto lieber von sich geben. Zu

---

[1]) Unreine, durch Destillation von Kochsalz mit Schwefelsäure oder Alaun bereitete Salzsäure.

[2]) Glauberi *Furni novi philosophici.* Edit. Prag 1700, Teil 1, S. 35—36.

[3]) Ebenda Teil 1, S. 39—43.

denen noch grünen Gewächsen ist es nicht nöthig; doch kann es auch nichts schaden, denn das Wasser kann durch Hülfe des Salzes desto heisser werden, dadurch die *Olea* desto lieber steigen, und hilfft auch viel dazu dass man Weinstein und Alaun zuthut, welche der Destillation nicht wenig Beförderniss thun. Wenn dann die Species ihre Zeit in dem gesalzenen Wasser gestanden und wohl durchbissen seyn, thut man dieselbe in das Destillirfass etc., so gehet mit dem Wasser, wenn es kochet, des Kraut's, Samen's oder Holzes Öl herüber, und wiewohl auf diese Weise durch Hülff des Salzes vielmehr übergehet, als mit süssem Wasser allein, so bleibt doch noch viel zurück, welches vom Wasser nicht hat ledig gemacht und übergetrieben werden können. Dieserhalben der beste Weg ist, solche *olea* mit Nutzen zu machen, durch den *Spiritum salis* zu destillire, wie im ersten Buch gelehrt."[1])

Glaubers Autorität galt bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts, und die von ihm in seinen verschiedenen Schriften befürworteten Destillierweisen wurden von seinen Zeitgenossen und in der Folge angewendet, so daß Boerhave und Friedr. Hoffmann und gleichzeitig und später lebende Forscher die destillierten Öle noch mit Benutzung von Kochsalz oder anderen Salzen, oder mit Salzsäure bereiteten.

Vielleicht durch die Beobachtung eines Metallgehaltes destillierter Wässer und Öle, besonders bei der Destillation mit Benutzung von Säuren, fing man im Laufe des 18. Jahrhunderts an, auch das Material der Destilliergefäße wieder mehr zu berücksichtigen und bei den ebengenannten Destillationsweisen Glas- oder glasierte Tongefäße an Stelle von Metallgefäßen zu verwenden. Schon im 15. Jahrhundert scheinen manche Laboranten wahrgenommen zu haben, daß die aus Metallblasen und Kühlern gewonnenen Destillate oftmals metallhaltig waren. So warnte unter anderen Joh. Krafft[2]) (Crato von Kraftheim, geb. 1519, gest. 1585) vor dem Gebrauche kupferner Destilliergefäße, und der berühmte Pariser Arzt Ambroise Paré[3]) (geb. 1510, gest. 1590) vor der Benutzung bleierner Helme und Kühlrohre, welche „darin übergetriebene gebrannte Wasser oft ganz milchig machen". Der bolognesische Arzt und Professor Benedetto Vettori[4]) aus Faenza (Victorius Faventinus, geb. 1481, gest.

[1]) Glauberi, *Furni novi philosophici.* Edit. Prag. Teil 3, S. 30.

[2]) Crato von Kraftheim, *Conciliorum et epistolarum libri* vii. Francofurti 1589. Vol. 1, fol. 190.

[3]) *Les Oeuvres de* M. Ambroise Paré, *conseiller et premier chirurgien du roy.* Paris 1575. *Editio latina par* Jean Haultin. Parisii 1582, p. 746.

[4]) Victorii Faventini *Practicae magnae de morbis curandis ad tirones, tomi duo.* Veneti 1562. Tom. 1, cap. 21, fol. 144.

1561) erklärte um das Jahr 1555, daß Wasser bei der Durchleitung durch bleierne Röhren bleihaltig und damit giftig werde.

Auch diese Beobachtungen scheinen, wie so viele andere im Destillierwesen, entweder nur wenigen bekannt geworden oder unberücksichtigt geblieben und wieder vergessen worden zu sein, denn Helme und Kühler aus Blei und Zinn fanden bei der Benutzung von Kupferblasen oder Glas- und Steingutretorten allgemeine Verwendung, selbst als im 17. und 18. Jahrhundert mit angesäuertem Wasser destilliert wurde.

Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, fand die Destillation der ätherischen Öle und die Konstruktion der Destilliergeräte größere Pflege und Förderung bei ihrem allgemeinen Übergang in die Apothekenlaboratorien. Diese waren bis zu den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts die Bereitungsstätten der arzneilich und gewerblich gangbaren destillierten Öle. Nur einzelne, in manchen Ländern oder Florengebieten leicht darstellbare und in der Parfümerie- und Seifenindustrie viel gebrauchte Öle, wie Lavendel-, Rosmarin-, Rosen- und andere Öle wurden schon seit dem 16. Jahrhundert mit primitiven landläufigen Destilliergeräten in größerer Menge gewonnen[1]). Die in den Apothekenlaboratorien gebrauchten und in Frankreich, Spanien, Italien und Bulgarien gangbaren „Wanderdestilliergeräte" *(alambics voyageants)* bestanden aus kupfernen Blasen mit Kupfer- oder Zinnhelm und zinnernen, verschiedenartig gestalteten Kühlrohren.

Einer der besseren für die Gewinnung der ätherischen Öle während des 18. Jahrhunderts gebrauchten Destillierapparate war eine im Wasserbade hängende Zinn- und Kupferblase mit Benutzung des Mohrenkopfes (Fig. 15, S. 228), des Rosenhutes (Fig. 22, S. 231) und des Schlangenrohres zur Abkühlung. Eine Abbildung (Fig. 37) und Beschreibung dieses Apparates ist von dem Direktor der Apothekenlaboratorien der Pariser Zivilhospitäler, François Demachy (geb. 1728, gest. 1803), im Jahre 1784 veröffentlicht worden[2]).

---

[1]) Siehe S. 51, 150, 199 u. 201.

[2]) J. F. Demachy, *L'art du destillateur des eaux fortes.* Paris 1773. — In deutscher Bearbeitung: Herrn Demachy's Laborant im Grossen, oder die Kunst, die chemischen Produkte fabrikmässig zu verfertigen. In 3 Theilen. Mit Dr. Struves Anmerkungen und einem Anhange einiger Abhandlungen des Apothekers Wiegleb. Aus dem Französischen übersetzt und mit Zusätzen versehen von Samuel Hahnemann, der Arzneikunde Doctor und Physicus des Amts Gommern. 3 Bände. Leipzig 1784. Bd. 1, S. 192—198 und Taf. 2, Fig. 1.

Der kupferne Kessel *v* dient als „Marienbad", welches durch die Handhaben *ss* gedreht und durch das Seitenröhrchen *m* mit frischem Wasser versehen werden kann. Die zinnerne Blase *d* ruht durch den aufgelöteten Kupferring *n* auf dem Rande *h* des Kessels. Der untere Hals *q* des Rosenhutes *b* ruht bei *n* auf dem oberen Rande der Blase. Um die untere Peripherie des Rosenhutes läuft die Rinne *c*, in welcher sich das an den Wandungen des Hutes abgekühlte und herunter rinnende Destillat sammelt und mit übergehenden unverdichteten Dämpfen durch das Rohr *c—u* und den Schlangenkühler abströmt.

Der als Kühler für den Rosenhut *b* dienende Mohrenkopf *a* ist an den Hals des Hutes *k* angelötet. Das in dem Mohrenkopf während der Destillation erwärmte Wasser läuft durch die obere Rinne *e* ebenso schnell ab, als mittels Zuströmen von kaltem Wasser eine Erneuerung des Kühlwassers veranlaßt wird.

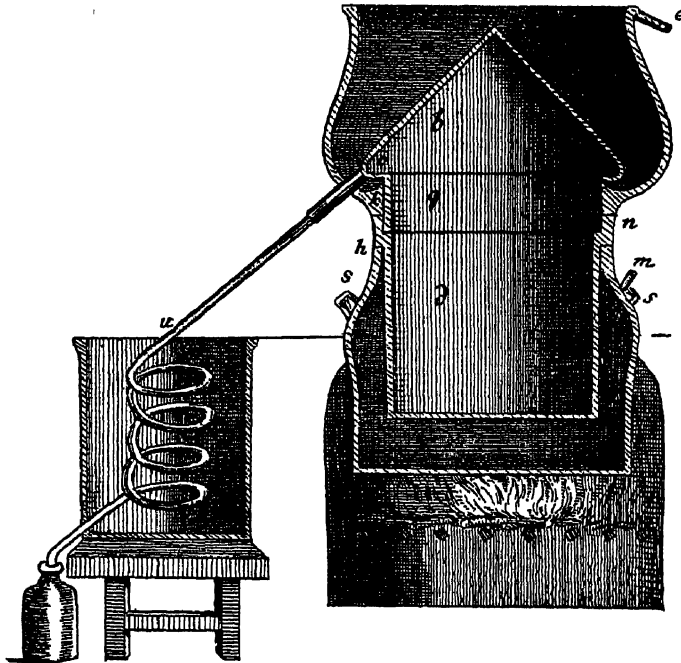



Fig. 37.

Seit dem Anfange des 19. Jahrhunderts bemühte man sich, die Konstruktion der Destillierapparate zu vereinfachen und zu verbessern, besonders hinsichtlich der Kühlvorrichtungen und zur Vermeidung des Anbrennens der Pflanzenstoffe auf dem Boden der Blase bei Destillation über freiem Feuer. Solche Verbesserungen erfolgten besonders von dem Apotheker Joh.

Gottfr. Dingler[1]) in Augsburg während der Jahre 1815—1820, von Smithson Tennant[2]) im Jahre 1815, und von Henry Tritton[3]) im Jahre 1818, beide in England. Der letztere versuchte die Destillation bei niedriger Temperatur durch Einstellung einer Luftpumpe in das Abzugsrohr. Der um jene Zeit gangbarste Destillierapparat für die Gewinnung ätherischer Öle war der beistehend (Fig. 38) abgebildete.

Die Dampfdestillation wurde im Jahre 1826 von H. Zeise[4]) und für ätherische Öle besonders von van Dyk[5]) in Utrecht empfohlen, und dadurch ihre Einführung wohl wesentlich gefördert. Der letztere demonstrierte, daß die „ätherischen Öle,

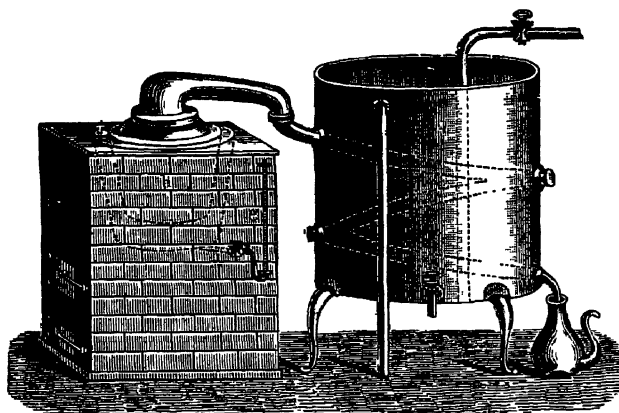



Fig. 38.

welche durch Dampf allein aus den Pflanzenstoffen gewonnen werden, sich von den über freiem Feuer bereiteten durch hellere Farbe und reineren Geruch unterscheiden. Das Nelkenöl, mit Dampf destilliert, sei nahezu farblos, das Zimtöl hell strohgelb und das Pomeranzenschalenöl wasserhell"[6]).

---

[1]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **11**, I (1803), 241 und Buchners Repert. für die Pharm. **3** (1817), 137 u. **6** (1819), 142.

[2]) Philosoph. Transact. of the Royal Soc. of London 1815. — Repertory of Arts. London, Sept. 1815.

[3]) Annals of Philosophy. June 1818. — Buchners Repert. für die Pharm. **6** (1819), 98.

[4]) H. Zeise, Beiträge zur Nutzanwendung der Wasserdämpfe. Pamphlet. Altona 1826. — Arch. der Pharm. **16** (1828), 69.

[5]) Buchners Repert. für die Pharm. **29** (1828), 94.

[6]) Ebenda **29** (1828), 110.

Die erste Dampfdestillation in größerem Maßstabe im pharmazeutischen Laboratorium scheint in der alten *„Apothecary's Hall"* in London eingeführt worden zu sein[1]).

In Deutschland fand die Dampfdestillation auch für die Bereitung der ätherischen Öle in Apothekenlaboratorien Eingang durch die Einführung des von dem Mechaniker und Zinngießer Johann Beindorff[2]) in Frankfurt a. M. um das Jahr 1826 kon-

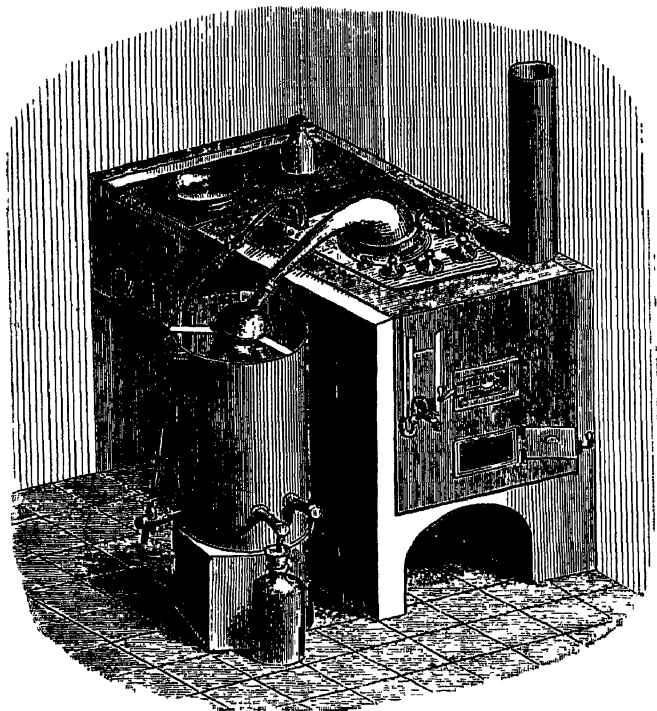



Fig. 39.

struierten Dampfdestillationsapparates (Fig. 39). Bei diesem, bald mehrfach verbesserten Apparate war die Destillation ätherischer Öle mit gespannten Dämpfen ausführbar. Auch hatte eine verbesserte Kühlvorrichtung vor dem Schlangenrohre den Vorteil voraus, daß sie sich auseinandernehmen und somit auch im Innern leicht reinigen ließ.

---

[1]) Buchners Repert. für die Pharm. **29** (1828), 112 u. 133.

[2]) Geigers Magazin für Pharmazie usw. **11** (1829), 174 u. 291. — Buchners Repert. für die Pharm. **33** (1830), 436.

Für die Gewinnung der ätherischen Öle im Kleinbetrieb verblieben die auf dem ursprünglichen Beindorffschen Dampfdestillierapparat begründeten Einrichtungen fortbestehen, bis die Großindustrie auch auf diesem Gebiete zur Alleinherrschaft gelangte und die Produkte von einer Güte und zu Preisen herstellte, mit welchen der Kleinbetrieb nicht in Wettbewerb verbleiben konnte.

Von den für die Trennung und Absonderung der Öle vom Wasser seit langem gebräuchlichen Vorrichtungen hat sich die „Florentiner Flasche" in verschiedenartiger Gestaltung und Größe bewährt. Sie ist wohl schon im Mittelalter in Gebrauch gekommen; eine ihren Prinzipien entsprechende Trennungsweise von Öl und Wasser ist, wie es scheint, zuerst von Porta[1]) in der letzten Hälfte des 16. Jahrhunderts folgendermaßen beschrieben worden:

„Wenn man den Pflanzenstoffen das Öl entzieht, müssen diejenigen Körper, welche gleichzeitig mit dem Wasser in das Aufnahmegefäß übergehen, sorgfältig getrennt werden, damit die Kraft des Öles, welches einen Überfluß an Phlegma enthält, nicht abgeschwächt wird. Deshalb muß das Öl geläutert werden, damit es seine volle Kraft behält. Dies geschieht durch Destillation und Trennung. Man mischt das erst gewonnene Destillat wieder und gießt es in eine im Dampfbade *(in balneo Mariae)* wohl eingestellte Retorte und destilliert langsam über. Das reine Öl wird auf der Oberfläche des Destillats schwimmen. Die Trennung desselben vom Wasser ist eine mühsame Arbeit. Zu diesem Zwecke sind indessen so kunstvolle Gefäße erfunden worden, daß sich Wasser und Phlegma vom Öle wohl trennen lassen. Das dafür dienende gläserne Gefäß ist oben offen und erweitert sich nach unten zu trichterartig. Das Wasser, Phlegma und Öl werden tropfenweise in diese Flasche gebracht, dabei geht das Öl nach oben. Man schließt die seitwärts angebrachte kleine untere Rinnenöffnung mit dem Finger, durch gelindes Öffnen läßt man das Wasser unten abgehen, das Öl sammelt sich oben über der durch den Finger schließbaren Öffnung. Damit trennt man das Öl vom abfließenden Wasser. Man transferiert alsdann das Öl in ein anderes Gefäß.

Man hat noch ein anderes Trennungsgefäß für denselben Zweck erfunden. Es ist bauchig, hat einen engen Hals und in dessen Mitte eine schnabel-

---

[1]) Joh. Baptistae Portae, Neapolitani *Magiae naturalis libri viginti, in quibus scientiarum naturalium divitiae et deliciae demonstrantur. Iam de novo, ab omnibus mendis repurgati, in lucem prodierunt.* Romae 1565. Antwerp. 1567. Editio Hanoviae 1619. *Liber decimus: Destillat, destillata ad fastigia virium sustollit.* p. 367—412.

förmige Abflußrinne. Das mit Wasser gemischte Öl wird in dieses Gefäß gegossen, das Wasser bleibt unten, das Öl sondert sich auf dessen Oberfläche, steigt in den Hals, dann läßt man tropfenweise Wasser zufließen, und das Öl wird rein aus dem Schnäbelchen auströpfeln. Bei anderen wird sich das Öl auf dem Boden ansammeln, und das Wasser wird oben ablaufen. Durch Baumwolle (Lampendocht) läßt sich oben verbleibendes Wasser abziehen, und das reinste Öl bleibt zurück."[1])

Wie auch andere Erkenntnisse und Verbesserungen im Destillationswesen nicht allen bekannt oder nur von einzelnen berücksichtigt wurden und über kurz oder lang wieder vergessen waren, so scheint dies besonders bei der Florentiner Flasche der Fall gewesen zu sein. Sie ist vom Anfange des 17. Jahr-

Fig. 40.

Fig. 41.

hunderts an bis zum Jahre 1823 mehrmals wiedererfunden worden. So wurde die Flasche etwa 100 Jahre nach Portas Beschreibung zu Ende des 17. Jahrhunderts von Wilhelm Homberg von neuem beschrieben und eingeführt[2]), um, allem Anscheine nach, noch-

[1]) „.... Quomodo oleum ex aquis separemus — aliud separatorium vas ad idem ingenuosissime excogitatum est tenuet venter vasis, collum angustum est, cujus medio rostellum affixum est. Transfundatur in vas oleum aqua remistum, occupat aqua fundum, oleum supra collum: guttatim aquam addes, donec oleum ascendat ad rostellum, ex pernento, inclinato vase, descendet purissimum oleum et purgatum, ubi aliquid evacuasti, sensim aquam addendo, ascendit oleum ad canaliculam coq.; iterum inclinato, reliquum transfundas. Si vero oleum subsidet, aqua super adlatur, ut multories eveniet, in latam fideliam vel quodcunq.; vas impositum, gossipino licineo adaptato, aqua foras transmeabit, oleum purissimum quod superest, in fundo residebit."

[2]) Philippe u. Ludwig, Geschichte der Apotheker. 1858, S. 513.

mals für geraume Zeit in Vergessenheit zu kommen. Ein Jahrhundert später, im Jahre 1803, wurde die Florentiner Vorlageflasche für die Destillation ätherischer Öle abermals von dem Augsburger Apotheker Johann Gottfried Dingler[1]) und dann nochmals im Jahre 1823 als etwas Neues von dem Apotheker Samuel Peetz in Pest[2]) empfohlen.

Die älteste, schon von Porta beschriebene Konstruktion der Florentiner Flasche war lange im Gebrauch. Das Öl wurde mittels eines aus Lampendocht bestehenden porösen Saughebers in ein Fläschchen übergeführt (Fig. 40). Später wurde auch die in Fig. 41 abgebildete Florentiner Flasche gebraucht. Die in neuerer Zeit im Großbetriebe gebrauchte Flasche ist größer; sie

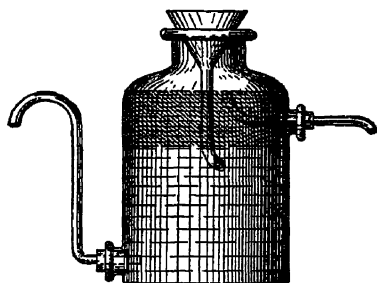



Fig. 42. Vorlage für leichtes Öl.

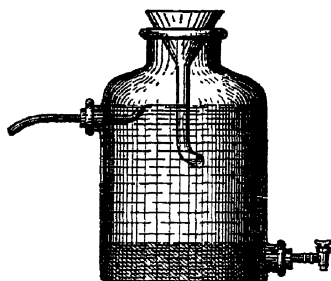



Fig. 43. Vorlage für schweres Öl.

ist verschieden armiert, je nachdem das gewonnene Öl leichter (Fig. 42) oder schwerer (Fig. 43) als Wasser ist. Im ersten Falle wird das Öl durch das im oberen Stutzen angebrachte Glas- oder Zinnrohr abgelassen, im zweiten, durch den am unteren Stutzen mit einem durchbohrten Kork befestigten Zinnhahn.

Es sind im Laufe der Zeit verschiedenartig konstruierte Auffangegefäße für die Sonderung der ätherischen Öle vorgeschlagen worden, die indessen die Florentiner Flasche nicht verdrängen konnten. Der erste dieser Apparate wurde im Jahre 1825 von Amblard in Paris[3]) angegeben. Er bestand in einem konisch zugespitzten, oben und unten offenen Glasrohre, welches in einem hohen Glas-Mischungszylinder mittels eines oben angebrachten

---

[1]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **11** II. (1803), 242.

[2]) Buchners Repert. für die Pharm. **14** III. (1823), 481.

[3]) Bulletin des travaux de la Société de Pharm. Paris, Mai 1825, p. 247.

Korkringes eingehängt wurde. Dieser Zylinder war oben mit einem Abzugsröhrchen versehen. Das Öl sammelte sich in dem Glasrohre an und konnte aus diesem bei Schließung der unteren engeren Öffnung beliebig ausgegossen werden.

Die ätherischen Öle, welche die in Frankreich schon im Laufe des 18. Jahrhunderts entwickelte Parfümerieindustrie in größeren Mengen verbrauchte, wurden noch im ersten Viertel des vorigen Jahrhunderts in den herkömmlichen primitiven Destillierblasen gewonnen und durch Rektifikation gereinigt. In Deutschland wurden dafür hauptsächlich die in Fig. 38 und 39 abgebildeten Apparate gebraucht. Während in Frankreich besonders Lavendelöl, Rosmarinöl, Pomeranzenblütenöl und andere wohlriechende Öle *(Essences)*, und in der Türkei Rosenöl gewonnen wurden, lieferten Deutschland und Ungarn Kümmel-, Fenchel-, Anis-, Coriander-, Calmus-, Pfefferminz-, Krauseminz-, Baldrian-, Kamillen- und andere arzneilich und gewerblich gebrauchte Öle. Im südlichen Frankreich, besonders in den Seealpen entwickelte sich schon seit Anfang des vorigen Jahrhunderts eine größere Industrie der Öle, sonst aber wurden die hauptsächlich arzneilich gebrauchten Öle meistens in Apothekenlaboratorien gewonnen. Nach und nach begründeten einzelne Apotheker und Drogisten in den für die Arzneipflanzenkultur besonders günstigen Gegenden, so in Thüringen, an der Saale und der Elbe, in Sachsen, Böhmen und Franken, auch in Ungarn, nach kleinem Anfange größere Unternehmungen für die Gewinnung von ätherischen Ölen. Indessen haben nur wenige längeren Bestand gehabt. Wie in chemischen und anderen Industriezweigen, trat an die Stelle dieser Kleinbetriebe überall die kundigere und leistungsfähigere Großindustrie. Diese hat seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts auch auf dem Gebiete der ätherischen Öle die herkömmlichen Destilliermethoden und Destilliergeräte Schritt für Schritt durch bessere ergänzt und vervollkommnet und hat, Hand in Hand mit den wissenschaftlichen und technischen Fortschritten, einerseits diesen selbst Anregung und Förderung gegeben und anderseits die Resultate für die Wissenschaft und für sich nutzbar gemacht.

Die früheren, einfachen Apparate gewannen in den Fabrikstätten der Großindustrie der ätherischen Öle eine andere Ge-

stalt. Die herkömmlichen kleinen Destillierapparate wurden durch größere und rationeller konstruierte ersetzt, die nicht nur eine völligere Erschöpfung der Vegetabilien und damit eine größere Ausbeute, sondern auch Öle von besserer Qualität ergaben.

Die um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in den Fabriken gebräuchlichen Apparate waren die für Wasserdestillation und

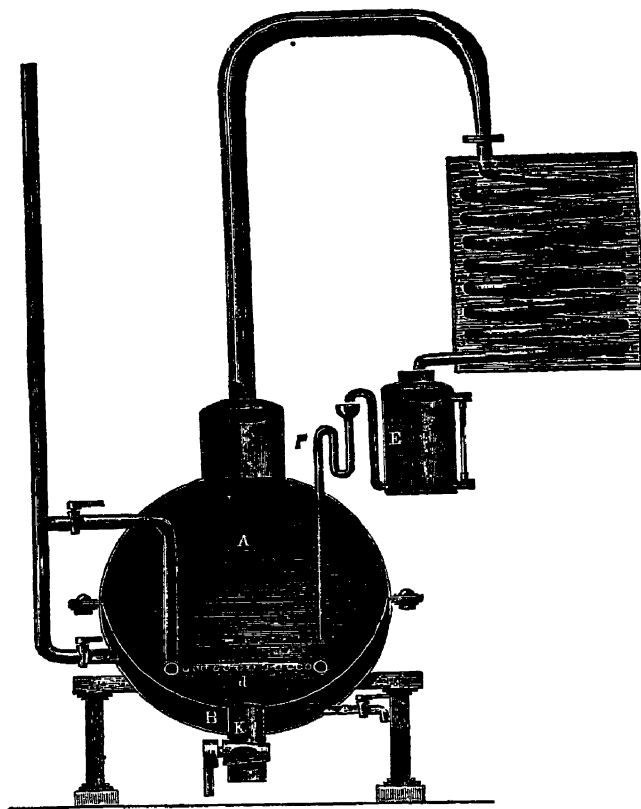



Fig. 44.

die für die trockene Dampfdestillation eingerichteten Destillierblasen.

Die Destillierblase des ersteren Apparates (Fig. 44) ist eine einfache Vorrichtung für Destillation von Vegetabilien in Wasser, sowie auch für die Rektifikation roher Öle durch Dampf. Die Blase wird mittels eines am Boden einmündenden, vielfach durchbohrten Ringes *d* durch gespannten Dampf oder direkt

durch Einströmen des Dampfes in den unteren Doppelmantel *B* geheizt. Das Destillationswasser läuft während der Destillation immer wieder durch das Rohr *F* in die Blase zurück.

Bei der Destillation mit trocknem Wasserdampf (Fig. 45) wird die Blase mit den Vegetabilien ohne Wasserzusatz gefüllt, und es wird mit von unten nach oben hindurchströmendem Dampf destilliert. Diese oder ähnlich konstruierte Dampfdestillierblasen werden auch jetzt noch für die Destillation mancher Öle gebraucht, nur wird statt des schlangenförmigen Kühlers häufig ein Röhrenkühler verwendet.

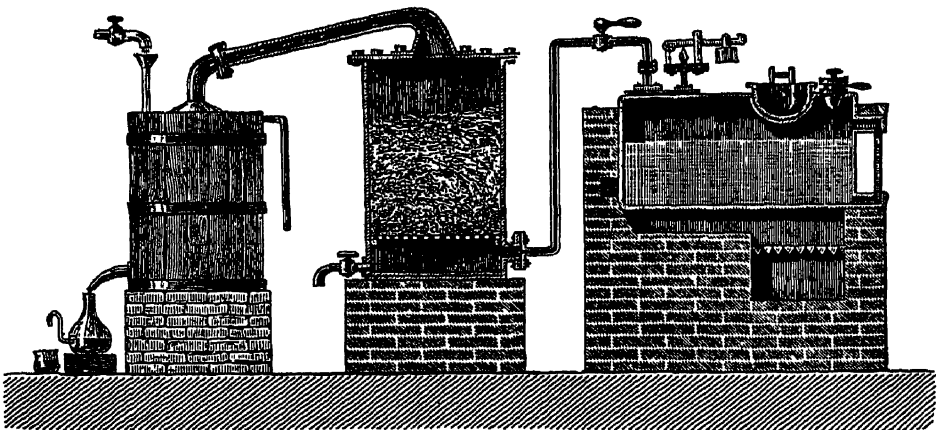



Fig. 45.

Die Fabrikation der ätherischen Öle hatte sich mit Benutzung dieser Destillierapparate seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts allmählich aus einem Gewerbe zu einem Zweige der chemischen Industrie entwickelt, besonders in einzelnen Betrieben im mittleren Deutschland und im südlichen Frankreich.

Mit dem in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts überraschend schnellen Emporkommen der Parfümerie-Industrie nahm der Verbrauch und der Handel der ätherischen Öle einen unvorhergesehenen Aufschwung. Wissenschaftliche und technische Errungenschaften, Handelsinteressen und geschäftliche Konkurrenz führten alsdann in enger Zusammenwirkung und schneller Folge zur Herstellung rationellerer Destillationsmethoden und zur Konstruktion von Destillierapparaten größter Dimensionen für die Massenproduktion.

Wie die Theorie und die Praxis der heutigen Destillierkunst in ihrer Anwendung auf die Gewinnung der ätherischen Öle, so hat auch die allmähliche Entwicklung der dafür dienenden Destilliergeräte ein beträchtliches geschichtliches Interesse. Ein Rückblick von den heutigen, nachstehend in einer Anzahl von Abbildungen zur Anschauung gebrachten Destillierapparaten aus der größten deutschen Fabrik, läßt kaum noch irgend einen Zusammenhang mit ihren Prototypen wahrnehmen. Jedes der früheren Destilliergefäße, vor allem aber jeder der modernen Riesenapparate, ist ein Glied der langen Kette der Entwicklung der Destillierkunst, die sich besonders schnell in den letzten Jahrzehnten vollzogen hat. Fast jeder dieser Apparate ist gewissermaßen eine aus den Ruinen unmittelbarer Vorgänger erstandene Neuschöpfung.

Unter den verschiedenen Zweigen der modernen chemischen Industrie, in welcher Deutschland zur Zeit die erste Stelle einnimmt, hat auch die Fabrikation der ätherischen Öle und synthetischen Riechstoffe eine kaum geahnte Bedeutung erlangt und sich durch hervorragende Leistungen eine maßgebende Stellung erworben.

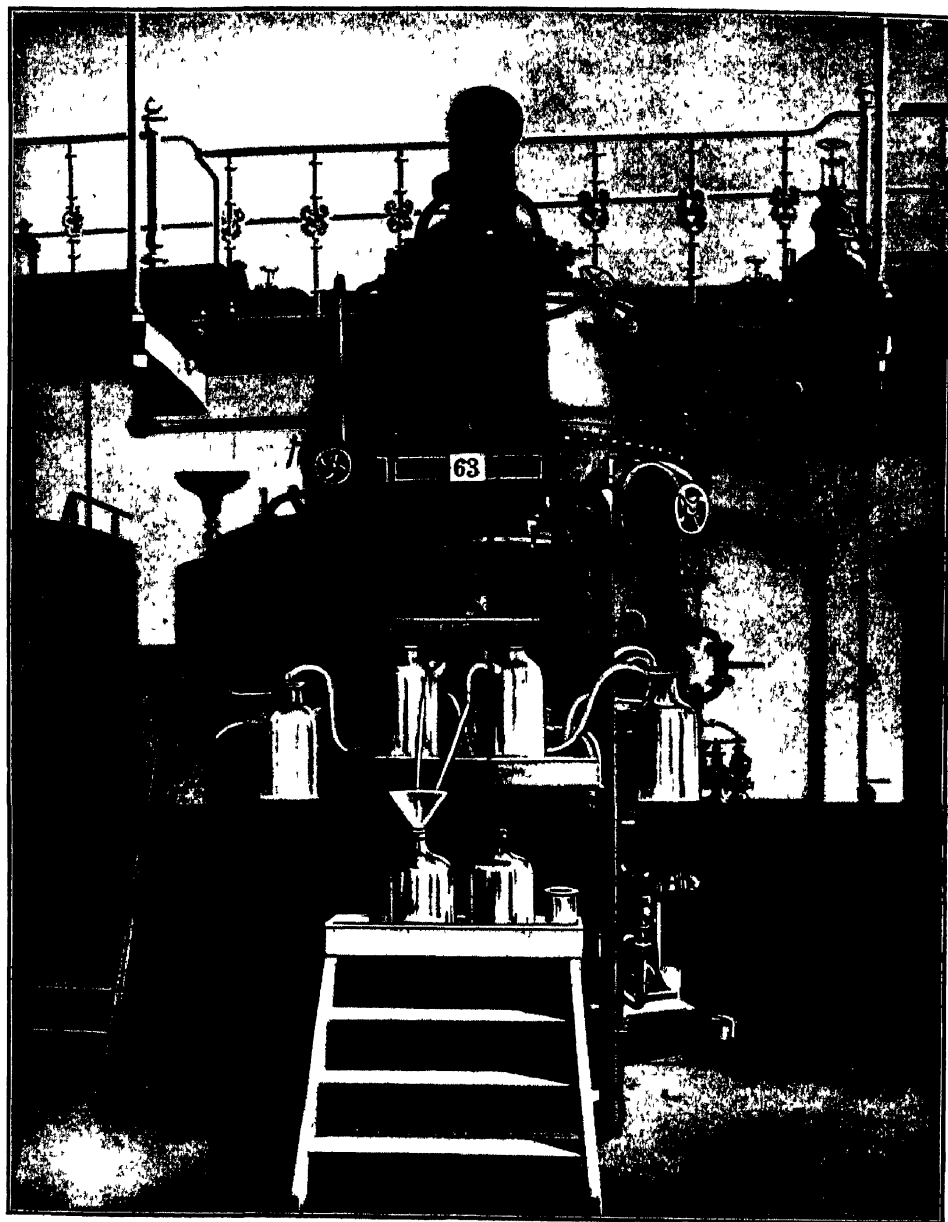



Fig. 46.

Moderner Destillier- und Rektifizierapparat.

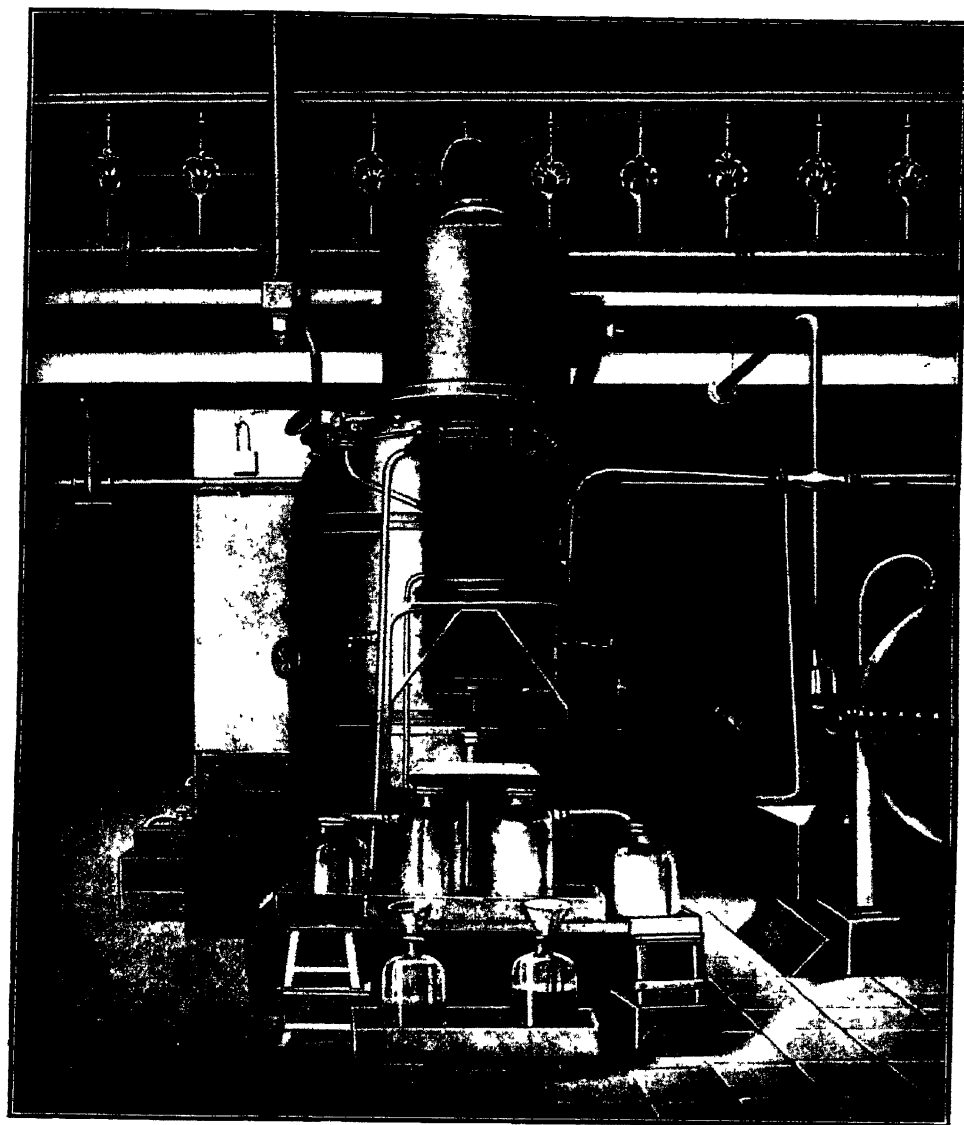



Fig. 47.

Destillier- und Rektifizierapparat.

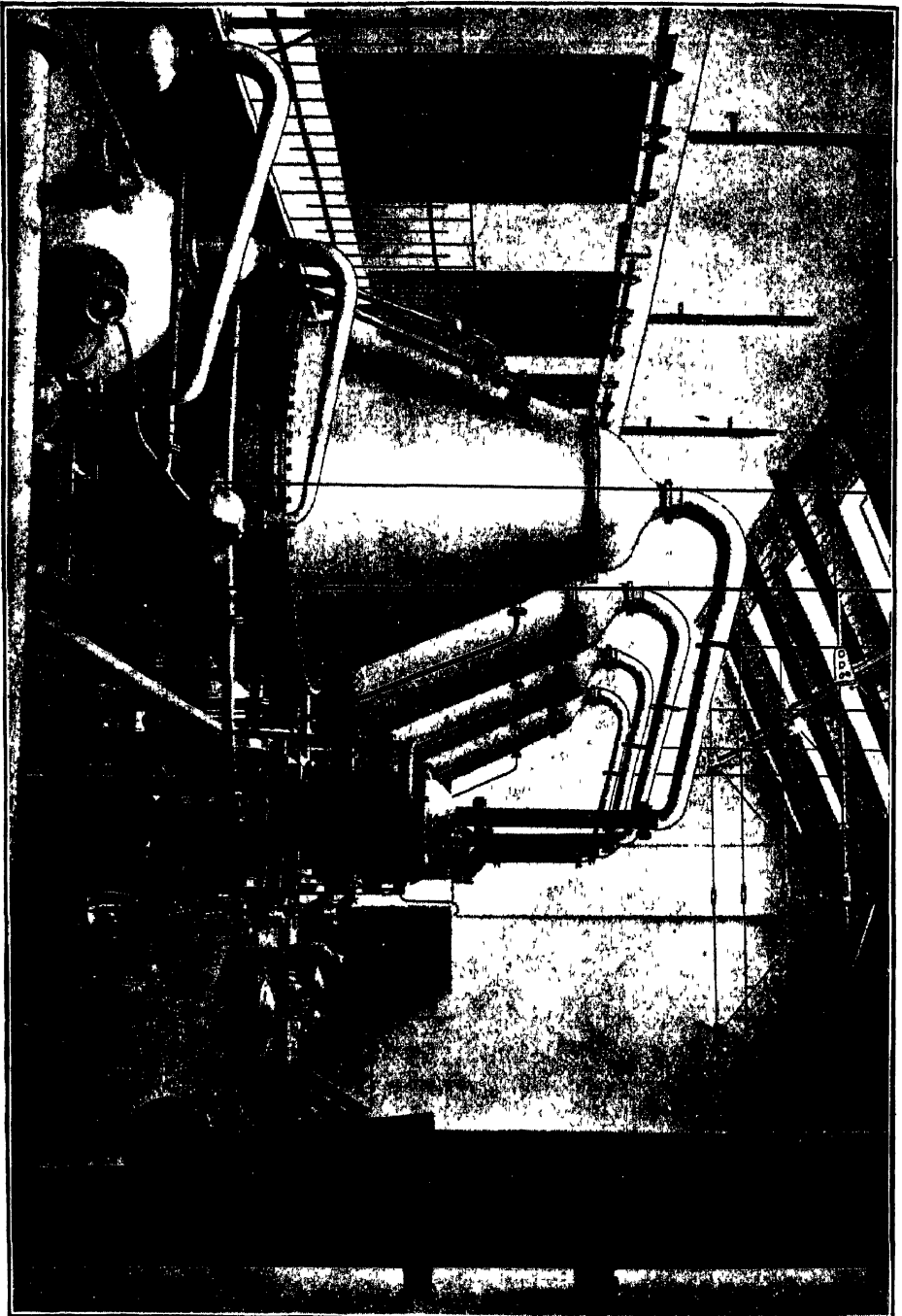



Fig. 48. Rosenöl-Destillation.

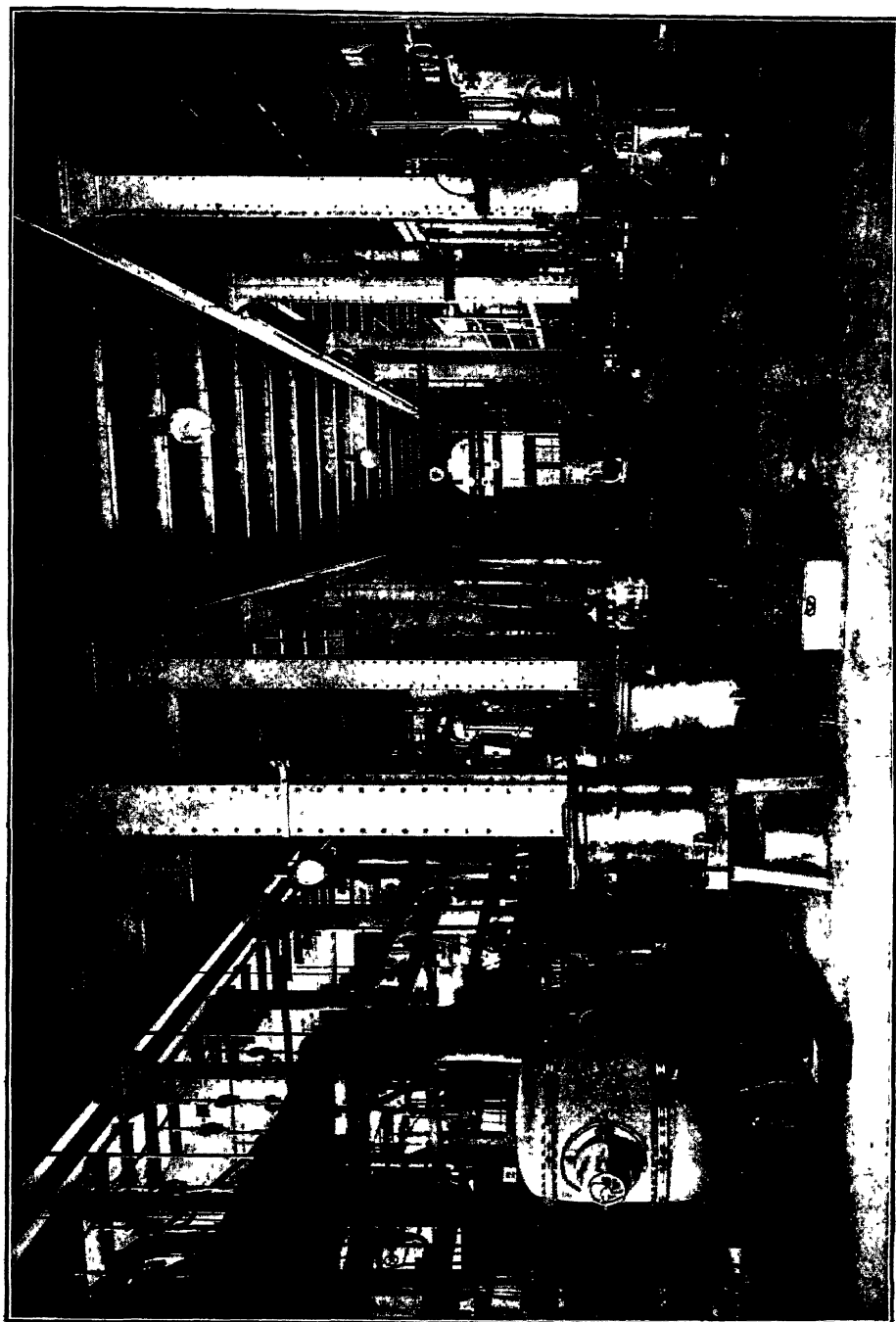



Fig. 49. Moderne Destillierapparate.

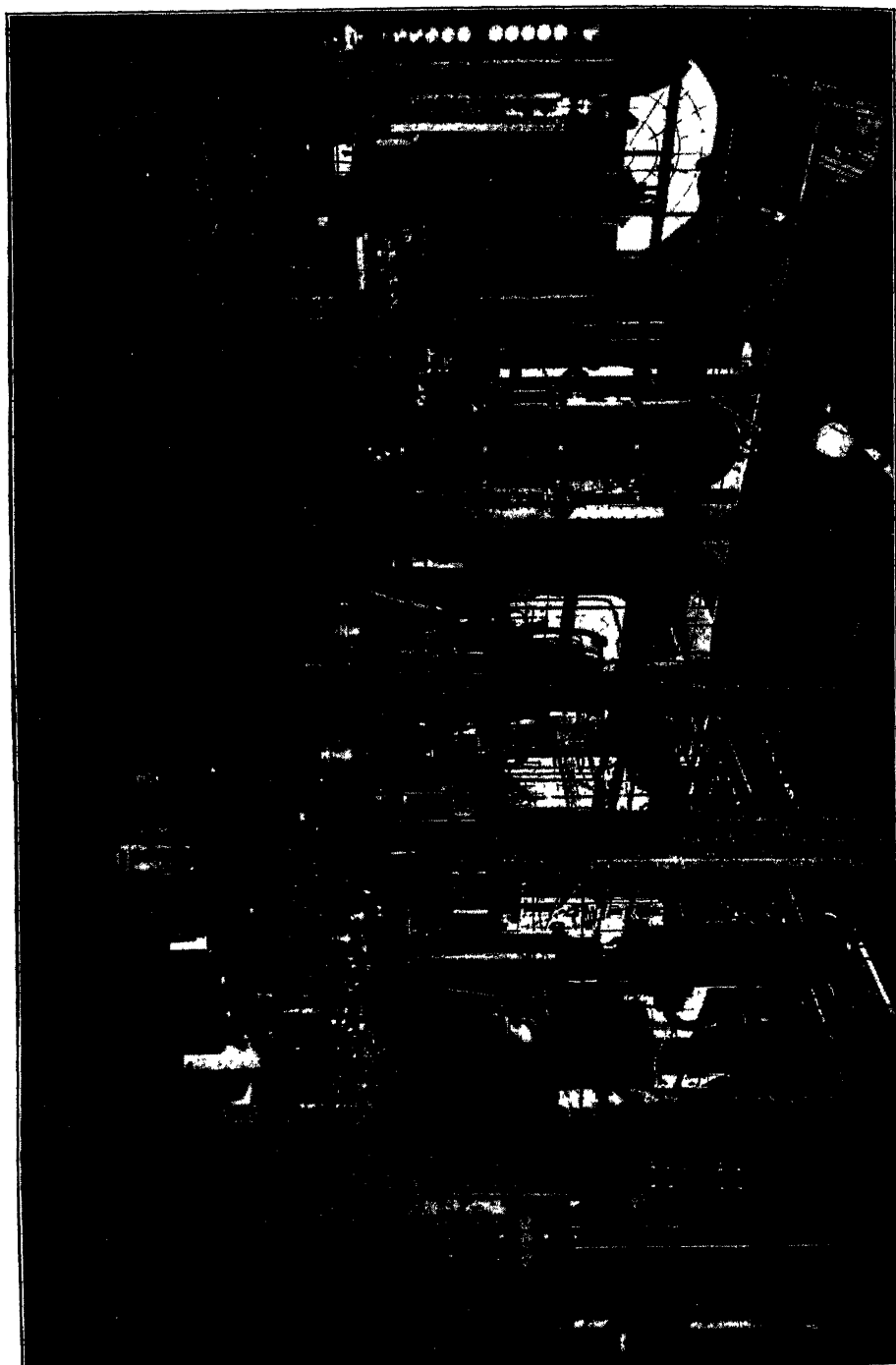



Fig. 50. Moderne Destillierapparate.

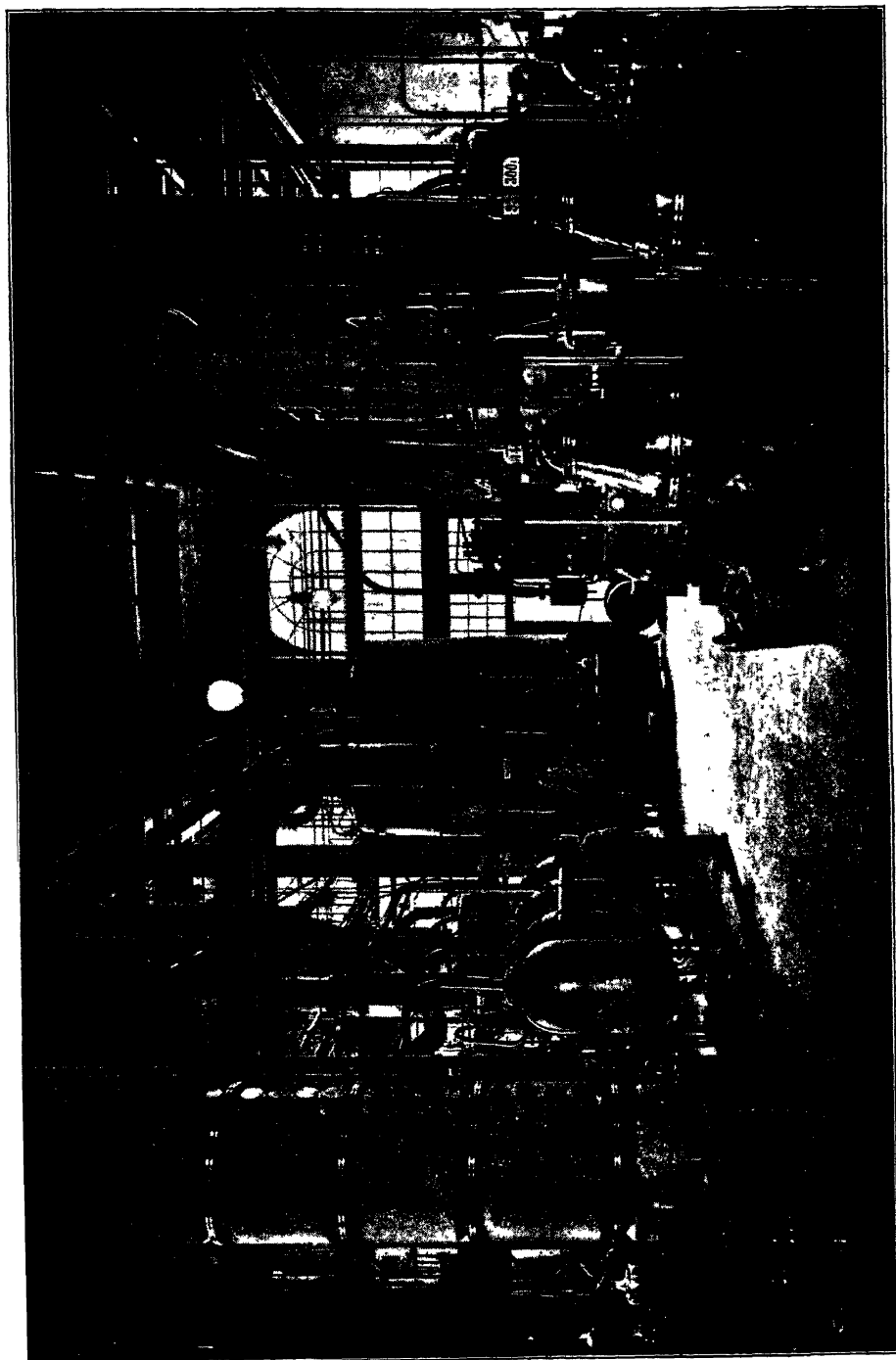
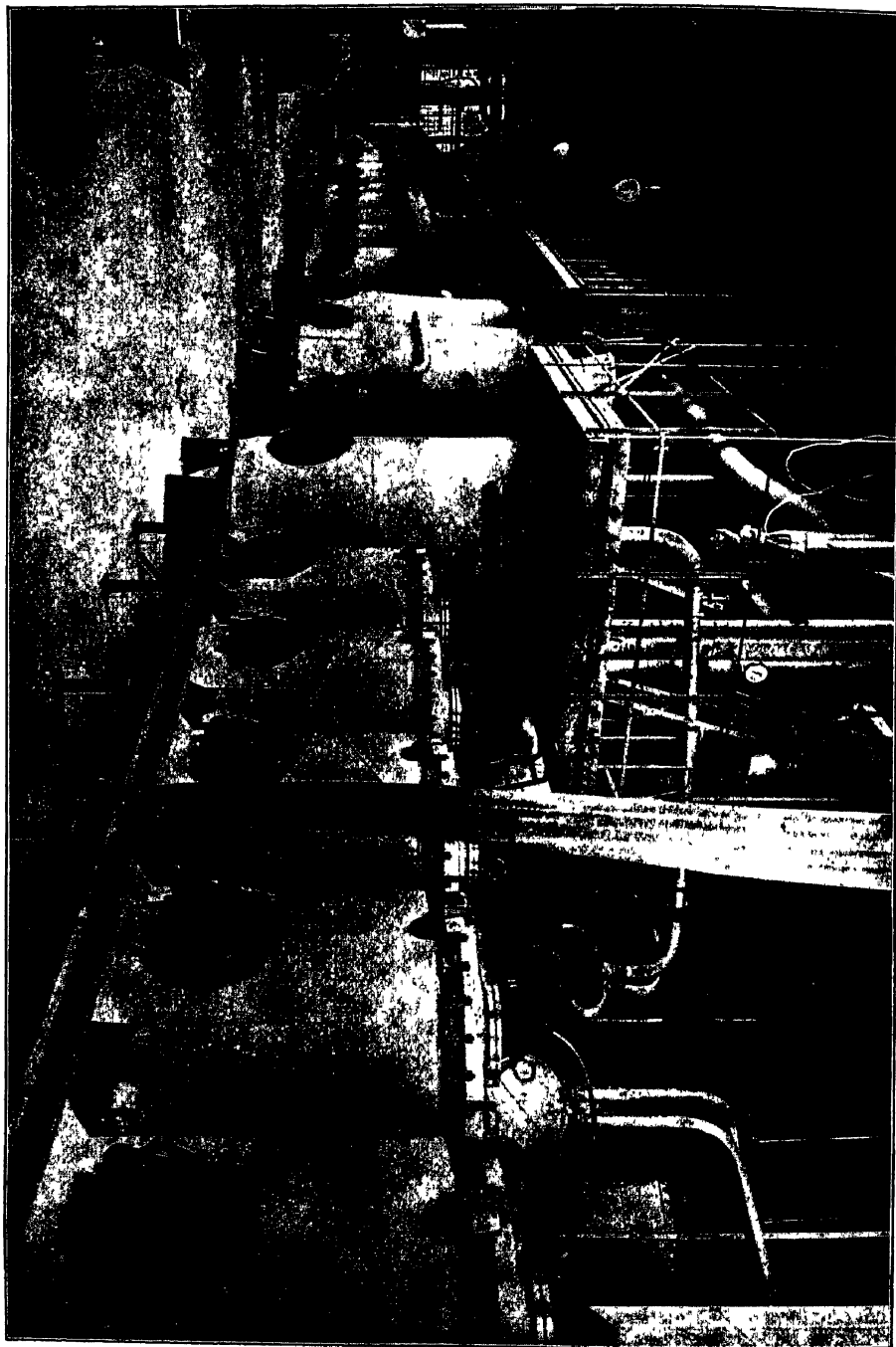



Fig. 51. Moderne Destillierapparate.

Fig. 52. Moderne Destillierapparate.

Gewinnung der Riechstoffe aus Blüten

durch Extraktion, Enfleurage und Mazeration.

Die gebräuchlichste Gewinnungsmethode der ätherischen Öle ist die Destillation mit Wasserdampf[1]). Dies Verfahren liefert nicht nur die besten Ausbeuten und die reinsten Produkte, sondern man kommt bei ihm auf dem billigsten Wege mit einer verhältnismäßig einfachen Apparatur zum Ziel; auch kann man leicht und ohne viel Handarbeit große Mengen von ätherischen Ölen erzeugen. In einzelnen Fällen führt die Destillation aber nicht zum gewünschten Erfolge, und zwar dann, wenn die hohe Temperatur des Wasserdampfes empfindliche Riechstoffe zerstört, oder wenn die Menge des im Destillationsmaterial enthaltenen Öls relativ gering und dieses noch obendrein in Wasser leicht löslich ist. Man erhält dann durch Destillation im günstigen Falle ein wohlriechendes Wasser, aus dem aber durch das in dem in Anm. 1 genannten Werke beschriebene Kohobationsverfahren kein ätherisches Öl gewonnen werden kann.

Es sind gerade die wohlriechendsten Pflanzenteile, nämlich die Blüten, die sich häufig nicht für die Wasserdampfdestillation eignen. Um die Riechstoffe, die ihnen den zarten Duft verleihen, darzustellen, wendet man daher andere Verfahren an, indem man entweder die ätherischen Öle mit flüchtigen Lösungsmitteln oder mit Fett auszieht oder sie von Fett absorbieren läßt.

Man unterscheidet:

A. Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln.

B. Extraktion mit nicht flüchtigen Lösungsmitteln, d. h. Fetten,
   1. ohne Anwendung von Wärme: Enfleurage.
   2. in der Wärme: Mazeration.

---

[1]) Die Wasserdampfdestillation, die in diesem Buche nicht beschrieben ist, bildet den Gegenstand eines besonderen, von Prof. Dr. C. von Rechenberg herausgegebenen Werkes: Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis. Mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. Miltitz bei Leipzig 1923. Selbstverlag von Schimmel & Co. Für den Buchhandel durch L. Staackmann, Leipzig.

Welche von den genannten Arbeitsweisen sich bei den einzelnen Blütenarten am besten zur Gewinnung der in ihnen enthaltenen Duftstoffe eignet, hat man in Südfrankreich durch langjährige Erfahrung festgestellt.

Man wendet die Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln an bei Rosen, Parma- und Viktoriaveilchen, Orangenblüten, Jasmin, Tuberosen, Jonquillen, Cassie und Reseda, seltener bei Nelken, Maiglöckchen, Heliotrop, Flieder, Levkojen, Narzissen, Mimosen und Hyazinthen[1]). Auf dieselbe Weise stellt man aus dem sogenannten *„Mousse de chêne"*, das aus der Flechte *Evernia prunastri* besteht, ein konkretes Öl her.

Die Enfleurage gibt die besten Ergebnisse bei Jasmin, Tuberosen, Jonquillen, Maiglöckchen und Reseda.

Das Mazerationsverfahren endlich benutzt man bei Rosen, Orangenblüten, Veilchen, Cassieblüten und Maiglöckchen.

Wie man sieht, lassen sich einige der aufgeführten Blüten, z. B. Rosen, Cassie und Veilchen, erfolgreich entweder mit flüchtigen Lösungsmitteln oder mit warmem Fett behandeln. Es hatte sich schon längst herausgestellt, daß Jasmin und Tuberosen bei diesen beiden Methoden ganz ungenügende Ausbeuten geben, während nach dem Enfleurageverfahren sehr befriedigende Resultate erzielt werden. Auf diesen Umstand machte zuerst Passy[2]) aufmerksam und gab für das verschiedene Verhalten der einzelnen Blütenarten folgende Erklärung:

„Die Blüten teilen sich in zwei Kategorien, von denen die eine, zu der die Rosen und Orangen gehören, ihren Duftstoff fertig enthalten. Bei der anderen, zu der z. B. Jasmin und Tuberosen zu rechnen sind, ist kein ätherisches Öl oder nur unbedeutende Mengen davon fertig gebildet vorhanden. Diese produzieren aber fortwährend Riechstoffe durch die Lebenstätigkeit der Zelle. Tötet man nun die Blüten durch Petroläther oder warmes Fett, so hört natürlich die an den Lebensprozeß gebundene Bildung von ätherischem Öl auf. Legt man die abgeschnittene Blume auf Fett, so lebt sie noch eine ganze Weile weiter und entsendet Düfte in die Luft, aus der sie dann während des Enfleurageprozesses von dem Fett absorbiert werden."

Bei der experimentellen Nachprüfung dieser Hypothese kam Hesse[3]) zu dem überraschenden Resultat, daß bei Jasmin die Ausbeute an ätherischem Öl bei der Enfleurage vier- bis fünf-

---

[1]) Perfum. Record 5 (1914), 136.

[2]) Compt. rend. **124** (1897), 783; Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 519.

[3]) Berl. Berichte **34** (1901), 293, 2928; **36** (1903), 1465; **37** (1904), 1462.

mal[1]) so groß ist wie bei der Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln. Bei den Tuberosen ist das Verhältnis noch günstiger. Aus diesen wertvollen Untersuchungen geht hervor, daß sich der Riechstoff bei Jasmin und Tuberose während der Dauer der Enfleurage stets von neuem, wie Hesse annimmt, durch fermentative Spaltung von in den Blüten enthaltenen Glucosiden, bildet und von dem Fett absorbiert wird. Diese Hypothese, die auch E. Charabot[2]) vertritt, muß aber noch durch Experimentaluntersuchungen gestützt und bewiesen werden. Es ergibt sich hieraus die Überlegenheit der Enfleurage gegenüber dem Extraktionsverfahren für einzelne Blütensorten. Bei anderen Blüten trifft dies jedoch nicht zu; so lieferten nach Hesse und Zeitschel[3]) 1000 kg Orangenblüten bei der Enfleurage rund 100, bei der Mazeration 400 und bei der Destillation mit Wasserdampf 1200 g Öl (von denen ca. 400 g in das Wasser übergehen).

A. Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln.

Der Erste, der die Verwendung flüchtiger Lösungsmittel zur Extraktion von Blüten vorgeschlagen hat, war Robiquet. In einer im Jahre 1835 erschienenen Abhandlung[4]) führt er aus, daß einige Pflanzen, wie z. B. Jonquille, Jasmin, Heliotrop und Tuberose, trotz ihres lieblichen Geruchs, auf die gewöhnliche Weise mit Wasserdampf behandelt, kein ätherisches Öl liefern. Er fand, daß man den Riechstoff der Jonquillen durch Ausziehen mit Äther und Verdunsten dieses niedrig siedenden Lösungsmittels

---

[1]) Hierzu bemerkt H. von Soden (Deutsche Parf.-Ztg. 11 [1925], 149), daß nach seinen Erfahrungen, die sich auf die Bestimmungen des aus der Extraktion von mehreren 1000 kg Jasminblüten gewonnenen ätherischen Öls stützen, das Ausbeuteverhältnis zwischen Enfleurage und Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln auf 2,5 : 1 zurückgehe.

[2]) Perfum. Record 12 (1921), 194.

[3]) Journ. für prakt. Chem. II. 64 (1901), 245.

[4]) *Recherches sur l'arome de la jonquille.* Journ. de Pharm. 21 (1835), 335; Buchners Repert. f. d. Pharm. 54 (1835), 249; Pharm. Zentralbl. 1835, 553.

gewinnen könne. Im folgenden Jahre stellte L. A. Buchner[1]), angeregt durch den erfolgreichen Versuch Robiquets, fest, daß die Extraktion mit Äther auch bei anderen Blüten mit leicht vergänglichem Aroma, z. B. denen von *Philadelphus coronarius, Tilia europaea* und *Reseda odorata* gut ausführbar sei. In derselben Weise verfuhr Favrot[2]), als er im Jahre 1838 die Duftstoffe der „flores Acaciae" (also wohl von *Robinia pseudacacia?*) sowie der Blüten von *Syringa vulgaris* mit Äther auszog.

Sehr eingehend beschäftigte sich Millon[3]) in Algier mit der Extraktion von Blüten durch flüchtige Lösungsmittel. Er empfahl zu diesem Zweck Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Holzgeist und die flüchtigsten Anteile des Benzins.

Millon brachte die Blüten in einen *„appareil à déplacement"*, füllte mit Äther auf und erneuerte diesen nach 10 bis 20 Minuten. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Extrakt bewahrte er offen auf, weil er glaubte, daß der Zutritt der Luft günstig auf den Riechstoff wirke. Es ist dies aber nur eine Täuschung; wird nämlich das Lösungsmittel nicht sehr sorgfältig unter Zuhilfenahme des Vakuums entfernt, so riecht man die geringsten Spuren noch, wenn das Extrakt in einem geschlossenen Gefäße aufbewahrt wird. Es war Millon nicht unbekannt, daß die Hauptmenge des Extrakts aus Pflanzenwachs besteht, das in Alkohol fast unlöslich ist, und er bestimmte aus der Gewichtsdifferenz des Extrakts, vor und nach der Behandlung mit Alkohol, die Menge des in ihm enthaltenen Riechstoffs.

Auch auf die Bedeutung der Tageszeit für die Ernte machte Millon aufmerksam. Nelken müssen nach zwei- bis dreistündiger intensiver Besonnung, Rosen des Morgens, wenn sie vollständig aufgeblüht sind, Jasminblüten vor Sonnenaufgang geerntet werden. Cassie riecht für ein geübtes Organ verschieden, je nachdem die Blüte morgens, mittags oder abends gesammelt ist. Zur Extraktion werden von Millon empfohlen: Orangenblüten, Tuberosen, Heliotrop, Levkojen und Narzissen.

Die Verwendung des jetzt allgemein gebräuchlichen Petroläthers an Stelle von Äther ist von H. Hirzel[4]) in Leipzig vorgeschlagen worden; seine zu diesem Zwecke konstruierten Apparate waren bereits im Jahre 1864 in Frankreich, England, Österreich und mehreren Staaten Deutschlands patentiert. Das

---

[1]) Versuche zur Extraktion von Blüten mit Äther. Buchners Repert. f. d. Pharm. **56** (1836), 382.

[2]) Journ. de Chim. méd. **1838**, 221; Pharm. Zentralbl. **1838**, 442.

[3]) *Mémoire sur la nature des Parfums et sur quelques fleurs cultivables en Algérie.* Journ. de Pharm. et Chim. III. **30** (1856), 407; Compt. rend. **43** (1856), 197.

[4]) Hirzels Toiletten-Chemie. III. Aufl. Leipzig 1874, S. 77.

Problem, die Extraktion unter Verwendung von Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther zu einem technisch brauchbaren Verfahren zu gestalten, versuchte auch um dieselbe Zeit A. Piver[1]). Die Benutzung von Methylchlorid als Lösungsmittel befürwortete Camille Vincent[2]).

Zu Anfang der siebziger Jahre arbeitete Louis Roure[3]) ein Verfahren aus, durch Extraktion von Blüten höchst konzentrierte Parfüms in Gestalt alkohollöslicher Produkte zu gewinnen, die als *„Essences concrètes"* im Jahre 1873 auf der Wiener Weltausstellung erschienen. Einen sehr komplizierten Apparat ließ sich Laurent Naudin[4]) 1875 patentieren, der unter anderem auch gestattete, die Destillation des mit Riechstoff beladenen Lösungsmittels im Vakuum vorzunehmen.

Industrielle Anwendung findet das Verfahren der Extraktion von Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln erst seit 40 bis 45 Jahren. Massignon errichtete zu dieser Zeit eine Extraktionsanlage in Cannes, deren Apparate den in der Zuckerindustrie gebräuchlichen Diffuseuren nachgebildet waren. Das mit dem Blumenduft gesättigte Lösungsmittel wurde in einer Vakuumdestillierblase verdampft. Als Extraktionsmittel versuchte Massignon zuerst Äther, Schwefelkohlenstoff, Methylchlorid und Benzol, schließlich kam er zu der Überzeugung, daß für seine Zwecke ein gereinigter Petroläther vom spez. Gewicht 0,650 am geeignetsten sei. Später verkaufte Massignon seine Fabrik und seine Patente an Léon Chiris. Allmählich wurden weitere Fabriken mit Blütenextraktionsanlagen ausgerüstet, und gegenwärtig zählt man in Grasse über 15 größere derartige Betriebe[5]). In Deutschland werden von Schimmel & Co. in Miltitz und von Heine & Co. in Gröba Blüten, hauptsächlich Rosen, mit flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert. In Jaffa errichtete Garnier eine Fabrik zur Extraktion von Cassieblüten und in Kara-Sarlii bei Karlovo in Bulgarien eine solche, um Rosen nach der Extraktionsmethode zu behandeln. Auch ist in Neu-Kaledonien eine Anlage zum

[1]) Ebenda S. 79.

[2]) Piesse, *Chimie des parfums.* 1903, S. 69.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1900**, *27.*

[4]) Bull. Soc. chim. II. **38** (1882), 586 bis 600.

[5]) Mit Abbildungen versehene Beschreibungen der hauptsächlichsten Grasser Fabriken finden sich in Perfum. Record **12** (1921), 197 bis 222.

Extrahieren von Cassie und anderen, hierzu auf der Insel angebauten Blumen eingerichtet worden. Weitere Extraktionsbetriebe bestehen in Beirút (Lautier Fils), in Ägypten und auf Réunion (Garnier).

Die praktische Ausführung des Verfahrens der Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln zerfällt in vier Teile:

1. Wahl und Reinigung des Lösungsmittels.
2. Methodische Erschöpfung der Blüten.
3. Verdampfung des Lösungsmittels und Gewinnung des mit Riechstoffen beladenen Blütenwachses *(cire parfumée)*.
4. Wiedergewinnung des Lösungsmittels.

1. Wahl und Reinigung des Lösungsmittels. Das in den meisten Fällen angewandte Lösungsmittel ist Petroläther (Benzin) vom spez. Gewicht 0,650 (15°); man reinigt ihn durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge, wäscht mit Wasser aus und fraktioniert über festem Paraffin in einer mit Kolonne versehenen Blase, um die leichtesten und schwersten Anteile zu entfernen. Seltener benutzt man Benzol, da dies den Nachteil hat, stark gefärbte Extrakte zu geben. Schwefelkohlenstoff ist unbrauchbar, weil er stets einen unangenehmen Geruch hinterläßt. Ebensowenig hat sich Tetrachlorkohlenstoff bewährt. Der Verwendung des Äthers steht sein hoher Preis im Wege.

2. Methodische Erschöpfung der Blüten. Die Extraktoren der feststehenden Extraktionsapparate sind zylindrische Gefäße von verschiedener Größe, in der Regel von etwa 500 Litern Inhalt, in die 3 bis 4 zur Aufnahme der Blüten bestimmte, niedrige Zylinder aus Drahtgeflecht oder gelochtem Blech übereinandergesetzt werden. Die Extraktoren sind luftdicht durch einen abnehmbaren Deckel verschließbar und werden in verschiedener Weise so aufgestellt, daß das Lösungsmittel mit Hilfe einer Pumpe zwischen den einzelnen Gefäßen zirkulieren kann. Sie stehen im Kreise oder in Reihen und sind entweder sämtlich nebeneinander (Fig. 54, S. 275) oder in zwei Etagen übereinander angeordnet (Fig. 53, S. 274).

Nachdem von jeder Füllung 3 bis 4 Auszüge *(lavages)* gemacht sind, werden die Blüten durch neue ersetzt, was in der

Regel nach 24 Stunden geschieht, so daß das Extraktionsmittel jedesmal 6 bis 8 Stunden mit den Blüten in Berührung bleibt. Nur wenn während der hohen Ernte die Zeit drängt, wechselt man die Blüten alle 8 oder sogar alle 4 bis 5 Stunden, erzielt aber dann eine unvollständige Erschöpfung des Materials.

Jede Blütenfüllung wird in der Regel dreimal extrahiert, seltener zwei- oder viermal. Man nimmt zur dritten (oder letzten) Extraktion frischen Petroläther, zur zweiten Extraktion solchen, der zu einer früheren dritten gedient hat und zur ersten Extraktion (also zu den frischen Blüten) solchen, der einmal zur zweiten und einmal zur dritten Extraktion benutzt worden ist. Jeder Auszug wird in einem besonderen Behälter aufgefangen.

Ob dieselbe Blütenmenge zwei-, drei-, viermal oder noch öfter extrahiert wird, hängt von der Art der zu behandelnden Blüten und von der Ansicht des betreffenden Fabrikanten ab. Ebenso sind die Meinungen darüber verschieden, wie häufig man denselben Petroläther benutzen kann, ehe man ihn der Destillation unterwirft.

In einzelnen Fällen hat man, um die Ausbeute zu erhöhen, die Extraktoren zum Anwärmen eingerichtet, dabei aber nur eine größere Ausbeute an Pflanzenwachs, nicht aber an Riechstoffen erzielt.

Nach Lindet und Fondart[1]) wird die Ausbeute beträchtlich gesteigert, wenn die Pflanzenteile vorher sorgfältig zerkleinert werden. Es wurde festgestellt, daß fein zerriebene Rosen- und Jasminblütenblätter bei der Extraktion mit Petroläther 33 % mehr ätherisches Öl als die ganzen Blütenblätter lieferten. Die Qualität der Riechstoffe wurde durch diese Behandlung nicht verändert.

Von Vorteil soll es nach dem französischen Patent von Lautier Fils Nr. 584273[2]) (vom 15. 10. 1923) sein, wenn man vor der Extraktion aus Blüten, Blättern und andern Pflanzenteilen das Wasser mittels hygroskopischer, auf das Parfüm nicht einwirkender Stoffe, wie wasserfreies Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat, aus den Pflanzenteilen entfernt.

---

[1]) Compt. rend. Acad. Agr. France **1924**, 169; Chimie et Industrie 12 (1924), 724; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 134.

[2]) Chem. Zentralbl. **1915**, II. 1394.

3. Verdampfung des Lösungsmittels. Man arbeitet in einer oder mehreren Blasen unter Atmosphärendruck oder im Vakuum. Gewöhnlich läßt man das Lösungsmittel zunächst in einer großen Blase unter Atmosphärendruck verdampfen, bis die Temperatur fast zu dem Punkt gestiegen ist, bei dem der Duft des Riechstoffes an Feinheit einbüßen würde, dann setzt man die Verdampfung in einer Vakuumblase fort und beendigt sie schließlich in einem Glaskolben.

Die letzten Spuren des Lösungsmittels werden entfernt, indem man in die geschmolzene Wachsmasse kleine Mengen absoluten Alkohols einführt, wodurch ein stürmisches Aufwallen entsteht.

Die so erhaltenen Blütenextrakte werden als „konkrete Öle" *(essences concrètes)* bezeichnet. Die daraus in der unten beschriebenen Weise hergestellten alkoholischen Auszüge heißen „Blütenextraits" *(extraits aux fleurs)* und die nach Entfernung des Alkohols verbleibenden reinen Öle *„Quintessences"* [1]).

4. Wiedergewinnung des Lösungsmittels. Bei der Kostspieligkeit des Lösungsmittels sucht man durch zweckentsprechende Vorkehrungen Verluste möglichst zu vermeiden. Deshalb benutzt man recht große und gut gekühlte Schlangen, um die Dämpfe aus den Blasen, Extraktoren und Reservoiren zu kondensieren. Auch muß das Auspuffrohr der Vakuumpumpe mit einem gut wirkenden Kühlsystem verbunden werden. Arbeitet man ohne Vakuum, so sind die Petrolätherverluste geringer, allein das Verdampfen unter Atmosphärendruck hat den bereits erwähnten Nachteil, daß die gegen Wärme sehr empfindlichen Blumendüfte durch die höhere Temperatur leiden.

Das nach beendigter Extraktion den Blüten noch anhaftende Lösungsmittel entfernt man, indem man in die durch Rohre mit dem Kühler verbundenen Extraktoren direkten Dampf einleitet, oder indem man die Blüten aus den Extraktionsgefäßen in eine Blase füllt und dort das flüchtige Extraktionsmittel mit Wasserdampf abtreibt.

Ausbeuten. Diese wechseln sehr stark, je nach dem angewandten Lösungsmittel, der Temperatur, bei der man arbeitet, und der Dauer der Extraktion.

---

[1]) Jeancard et Satie, *Abrégé de la Chimie des Parfums.* Paris 1904, S. 12.

Es werden bei der Extraktion mit Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur an konkreten Ölen erhalten von je 1 kg:

Viktoria-Veilchen	1,5 bis 1,8	g
Rosen	1,7 „ 2,5	„
Orangenblüten	2,0 „ 4,0	„
Jasmin	1,6 „ 2,25	„
Cassie	3,5 „ 5,0	„
Reseda	1,3 „ 1,5	„

Entfernung des Pflanzenwachses aus den konkreten Ölen. Zu diesem Zwecke behandelt man die erhaltenen Extrakte *(essences concrètes)* mit starkem Alkohol durch mehrtägiges Schütteln in Glasflaschen, meist unter Anwendung von Schüttelmaschinen *(batteuses)*. Dann trennt man den Alkohol vom Ungelösten und kühlt ihn längere Zeit unter 0° ab; das dadurch ausgeschiedene Wachs beseitigt man durch Filtrieren, setzt eine Kochsalzlösung zur Flüssigkeit und hebt den obenauf schwimmenden Riechstoff ab, aus dem man, wenn notwendig, die letzten Spuren Alkohol im Vakuum entfernt.

Da sich beim Schütteln mit Alkohol das Pflanzenwachs zusammenballt und dann seine riechenden Bestandteile nur sehr schwer abgibt, so mischt man nach dem Vorschlage Massignons[1]) das Pflanzenwachs mit einem geruchlosen und sehr harten Mineralwachs, wodurch man eine Masse erhält, die im Mörser zerkleinert werden kann und die beim Behandeln mit Alkohol in diesem suspendiert bleibt und sich leichter ausziehen läßt.

Beschreibung der Arbeitsweise in der in Fig. 53 S. 274 abgebildeten Extraktionsbatterie.

In der schematischen Zeichnung sind die Extraktoren mit E_1 und E_2 bezeichnet. Sie haben einen Inhalt von etwa 500 l und sind innen durch 3 bis 4 Siebböden aus gelochtem Blech oder durch Drahtkörbe abgeteilt. An dem luftdicht schließenden Deckel sind zwei Rohre angebracht, von denen das eine zum Einführen des Lösungsmittels, das andere zur Entlüftung des Apparats dient. Die Rohre haben ein biegsames Endstück und können durch Schrauben leicht auf dem Deckel befestigt werden. Der Boden des Extraktors verläuft schwach konisch, was ein vollständiges Entfernen des Lösungsmittels durch das in der Mitte angebrachte Rohr ermöglicht.

---

[1]) P. Jeancard, *Volatile solvents applied to flowers.* The American Perfumer 1 (1907), 10.

S stellt einen Kühler dar, in dem die entweichenden Dämpfe verdichtet werden; das Kondensat sammelt sich bei V und fließt in das Reservoir R_4; die nicht kondensierten Gase und die Luft entweichen durch das Rohr s. S_1 und S'' sind die zu den Blasen A und A_1 gehörigen Kühler.

A, eine größere Blase zur Destillation unter Atmosphärendruck, ist mit einem Glasrohr zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes und einem Thermometer versehen. Das Destillat geht durch den Kühler S_1 in das Reservoir R_4, den Destillationsrückstand läßt man in das Gefäß R'' fließen.

A_1 ist eine Vakuumblase, die durch ein Wasserbad geheizt werden kann. Man füllt sie, indem man die Flüssigkeit aus R'' einsaugt. Das vom Riech-

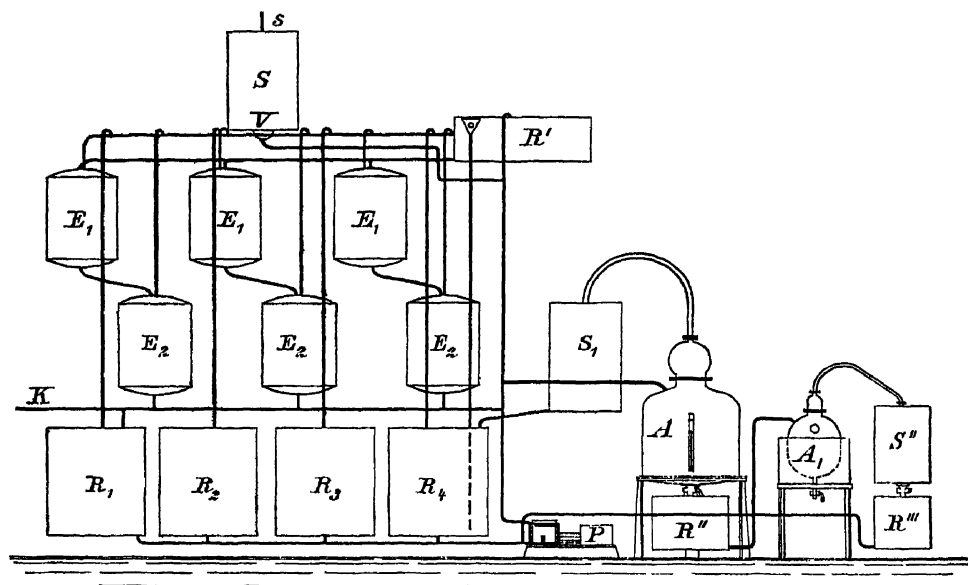



Fig. 53.

Schematischer Aufriß einer Extraktionsbatterie.

stoff getrennte Lösungsmittel befindet sich in R''', von wo es durch die Zirkulationspumpe nach den großen Behältern geschafft wird.

R_1, R_2, R_3, R_4 sind 4 Vorratsgefäße von ungefähr 2000 l Inhalt, mit Flüssigkeitsständen und Entlüftungsrohren ausgerüstet und mit der Pumpe und den Extraktoren durch das Rohrsystem verbunden.

Das Füllen der Extraktoren geschieht von R' aus, wohin das betreffende Lösungsmittel jedesmal aus den anderen Reservoiren mit Hilfe der Pumpe P geschafft wird. Am oberen Teile ist ein Überlauf angebracht.

Die Rohre sind durch eine starke Linie bezeichnet. An allen Apparaten und an den Kreuzungspunkten der Rohre befinden sich Hähne mit einem oder mehreren Durchgängen.

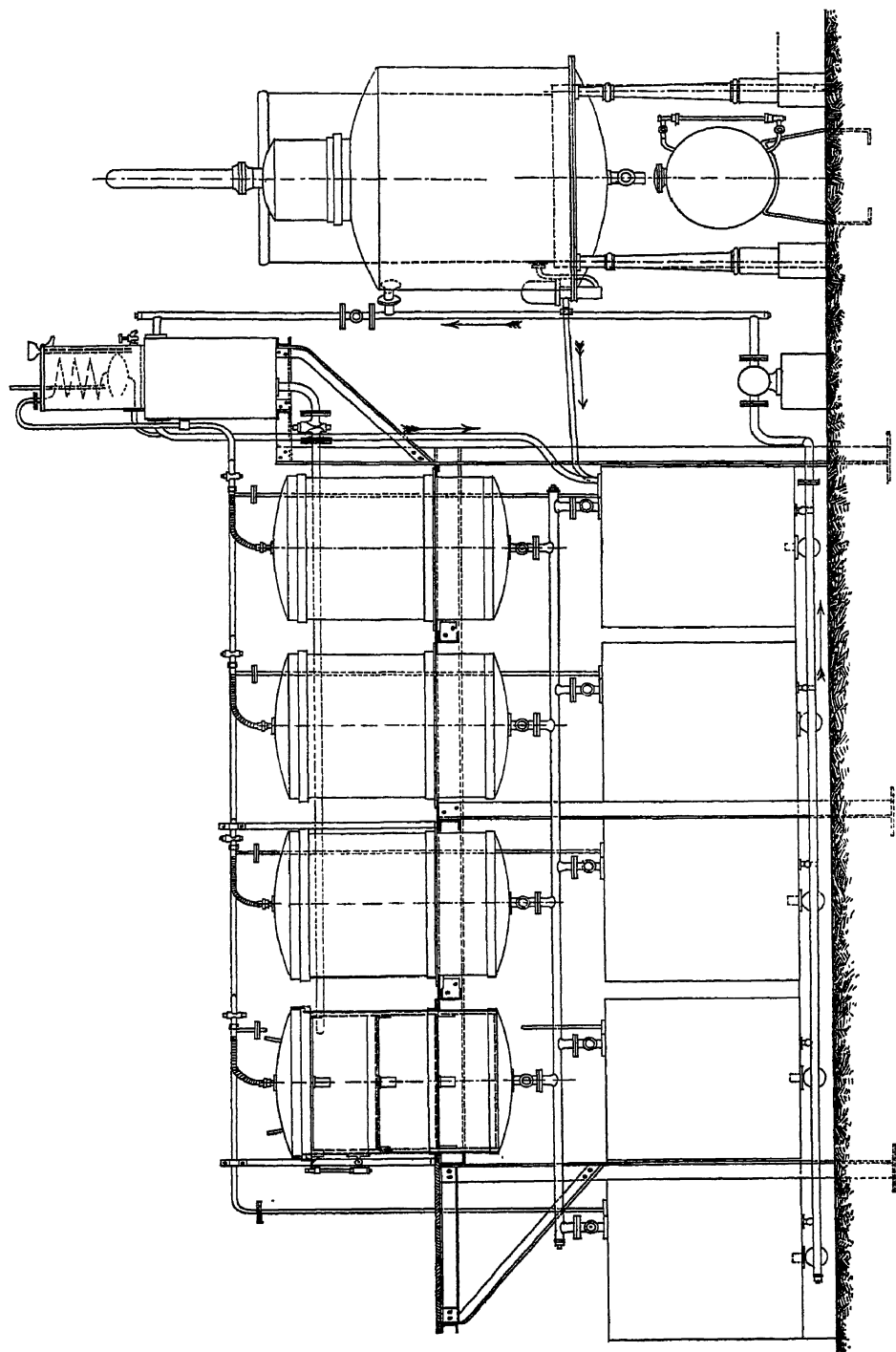



Fig. 54. Vorderansicht einer Extraktionsanlage von Deroy Fils Aîné, Paris.

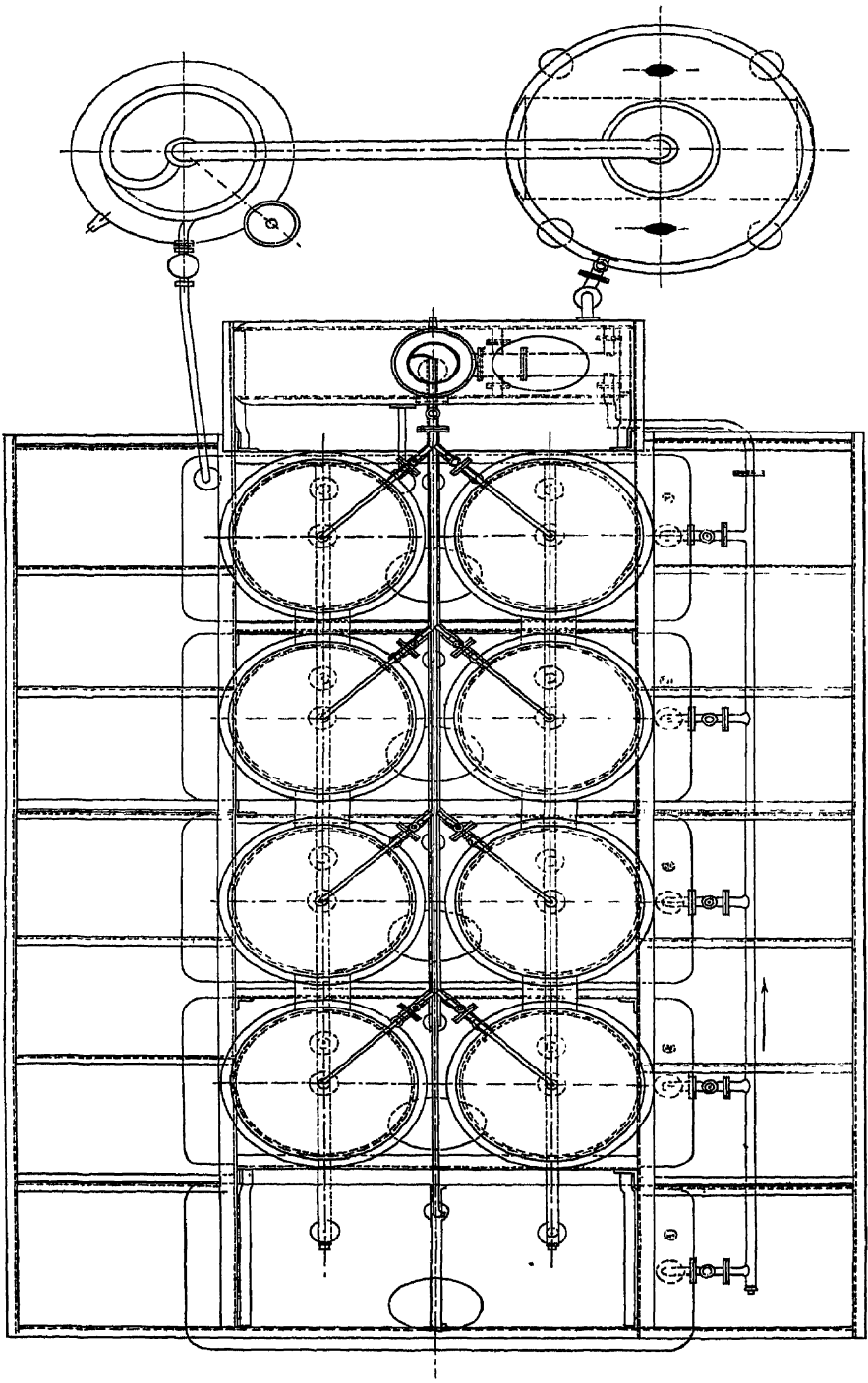
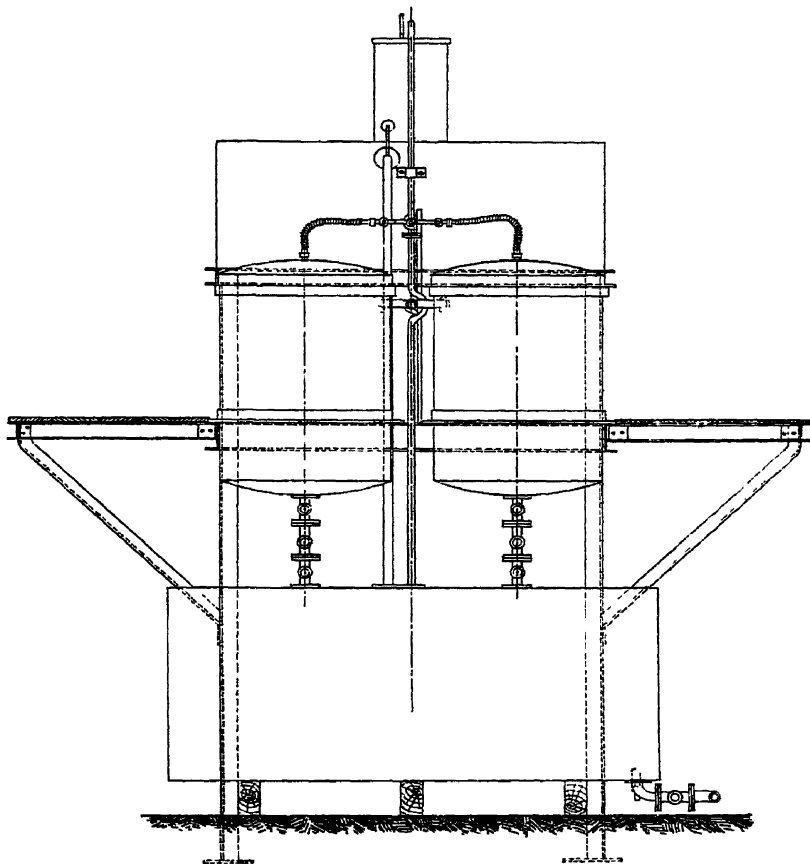



Fig. 55. Grundriß einer Extraktionsanlage von Deroy Fils Aîné, Paris.

Das gereinigte Lösungsmittel tritt durch das Rohr K ein und fließt in die Behälter R_2, R_3, R_4, die bis zu ungefähr $^4/_5$ vollgefüllt werden. Dann bringt man die Blüten auf die Siebe der Extraktoren E_1, befestigt die Deckel, schraubt die Zufluß- und Entlüftungsrohre an und läßt das Lösungsmittel aus R' in die drei Extraktoren E_1 laufen, bis es die Blüten vollständig bedeckt. Dann füllt man die drei Extraktoren E_2 und bedeckt die Blumen mit dem

Fig. 56.

Seitenansicht der Extraktionsanlage von Deroy Fils Aîné, Paris.

Lösungsmittel aus den oberen Extraktoren, deren Blüteninhalt darauf mit neuem Lösungsmittel zusammengebracht wird. In dieser Weise werden die Blüten gewöhnlich dreimal hintereinander extrahiert. Diese drei Extraktionen macht man in 24 Stunden, nur wenn man sehr eilig ist, in 8 Stunden oder gar in 4 bis 5 Stunden.

Die von jeder Extraktion erhaltene Flüssigkeit wird getrennt aufbewahrt, der Behälter R_1 enthält die erste Extraktion, und wenn der Petroläther ge-

nügend mit Riechstoff beladen ist, destilliert man ihn in der großen Blase A, dann unter vermindertem Druck in der Blase A_1 und schließlich in einem Glaskolben ab.

Von den ausgezogenen Blüten läßt man das Lösungsmittel gut abtropfen und destilliert sie dann in einer großen Blase mit Wasserdampf, um den ihnen noch anhaftenden Petroläther zu gewinnen.

Der oben beschriebene Extraktionsapparat hat jedoch verschiedene Mängel. Zunächst dauert es geraume Zeit, bis der ruhig in dem Apparat stehende Petroläther in die stark wasserhaltigen Pflanzenteile eindringt und sie erschöpft. Sodann können sich, beispielsweise bei nassen Rosen, Klumpen

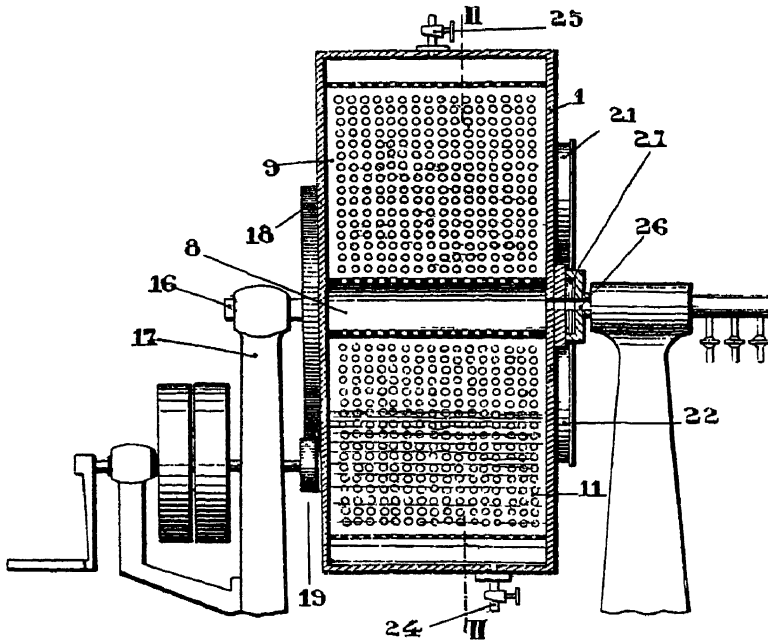



Fig. 57.

oder Nester bilden, die von dem Lösungsmittel nicht ordentlich durchtränkt werden. Endlich nimmt die Wiedergewinnung des am Extraktionsmaterial zuletzt noch anhaftenden Lösungsmittels durch Destillation mit Wasserdampf eine ziemlich lange Zeit in Anspruch. Um diesen Übelständen abzuhelfen, ist man zu Apparaten übergegangen, in denen während der Extraktion Blüten und Lösungsmittel gegeneinander bewegt werden.

Ein solcher, von Charles Garnier erfundener Apparat, in dem die in einer rotierenden Trommel befindlichen Blüten fortwährend durch eine Petrolätherschicht durchgeführt werden, ist in der vorigen Auflage dieses Buches abgebildet und beschrieben worden. Im Laufe der Zeit hat Garnier[1]), ge-

[1]) Franz. Patent No. 585199 vom. 30. 10. 1923.

stützt auf langjährige Erfahrungen, den Extraktor noch wesentlich verbessert. Die Vorteile des neuen Apparats, der aus verzinktem Eisenblech hergestellt werden kann, bestehen in den niedrigen Anschaffungskosten, Anwendung einer verhältnismäßig kleinen Menge Lösungsmittel und Zeitersparnis durch schnelles Füllen und Entleeren, bei kurzer Extraktionsdauer.

Der Apparat hat die Form einer Trommel, die um eine durch sie hindurchgehende horizontale Achse drehbar ist (Fig. 57 u. 58). Die Trommel ist durch gelochte Scheidewände *(9, 10, 11, 12, 13, 14, 15)* in vier große *(2, 3, 4, 5)* und drei kleinere *(6, 7, 8)* Abteilungen geteilt. Die großen, zum Aufnehmen der Blüten bestimmten Abteilungen haben je ein Mannloch *(20, 21, 22, 23)*

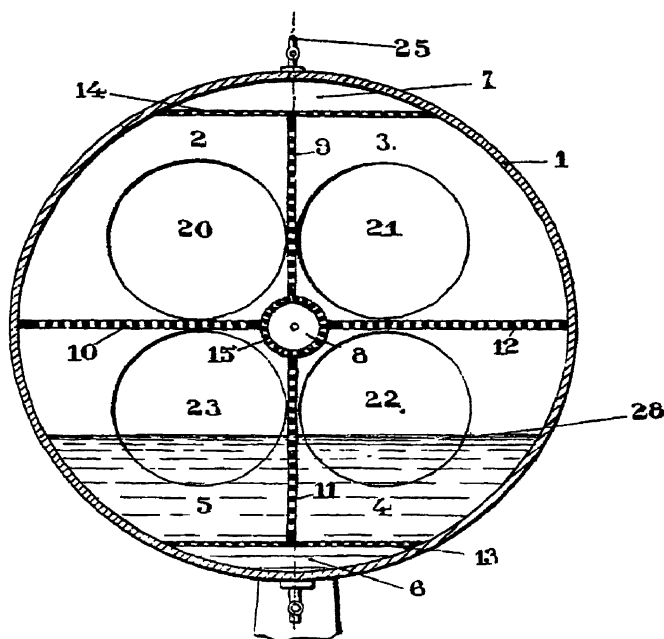



Fig. 58.

zum Füllen und Entleeren des Extraktionsgutes. An den Abteilungen *6* und *7* sind Hähne *(23, 24)* zur Entleerung der Flüssigkeit angebracht. Soll das erschöpfte Material von dem noch anhaftenden Lösungsmittel befreit werden, so verbindet man den bei stillstehender Trommel oben befindlichen Hahn mit einem Kühler und leitet durch die hohle Welle *(26)* Dampf in den Apparat.

Die Wirkungsweise des Apparates ist folgende: Nachdem die Abteilungen *2, 3, 4* und *5* mit Blüten gefüllt sind, läßt man das Lösungsmittel bis etwa zu der Stelle, die in Fig. 58 mit *28* bezeichnet ist, einfließen. Bei der Drehung der Trommel tauchen nun alle 4 Abteilungen hintereinander in die Flüssigkeit ein. Ist nach einiger Zeit das Material erschöpft, so zieht man die Flüssigkeit ab und entfernt die letzten Spuren durch eingeleiteten Dampf.

Ein anderer Apparat, der ebenfalls zur Extraktion von Riechstoffen mit flüchtigen Lösungsmitteln aus Blüten, dient, ist von J. A. Hugues[1]) beschrieben worden.

In einem großen Extraktionskessel sind an zwei endlosen Ketten eine Anzahl von Kästen angebracht, die, wie bei einer Baggermaschine, von oben nach unten und von unten nach oben einen ständigen Kreislauf machen können. Der Kessel enthält am Boden die für die Extraktion notwendige Menge Flüssigkeit, wie Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder Äthylidenchlorid, in die der jeweils unterste Kasten ganz eintaucht. Die mit durchlöcherten Böden, Deckeln und Zwischenwänden versehenen Kästen werden mit den auszuziehenden Drogen gefüllt und andauernd so lange durch das Extraktionsmittel gezogen, bis dieses mit dem Riechstoffe gesättigt ist. Hierauf entfernt man die Hauptmenge des Lösungsmittels durch ein Rohr, das am untern Ende des großen Kessels angebracht ist, und gewinnt aus der Flüssigkeit die Riechstoffe durch Destillation. Was an Lösungsmitteln von der Droge zurückgehalten wird, kann durch Destillation aus dem Apparat direkt wieder gewonnen und zu den folgenden Extraktionen verwendet werden. Das Verfahren soll wegen der geringen Verluste an Lösungsmitteln andern Methoden vorzuziehen sein.

B. Extraktion mit einem nicht flüchtigen Lösungsmittel.

1. Ohne Anwendung von Wärme: Absorption oder Enfleurage à froid.

Das für diejenigen Blüten, die auch im abgeschnittenen Zustande fortwährend ätherische Öle produzieren (s. S. 266), in Anwendung kommende Absorptionsverfahren (kurz *„Enfleurage“* genannt) beruht auf der Fähigkeit von Fetten oder fetten Ölen, das verduftende Öl der Blüten aufzunehmen und festzuhalten und wird in verhältnismäßig sehr primitiver Weise ausgeführt. Es kommt praktisch, wie schon S. 266 erwähnt, in Betracht für Jasmin, Tuberose, Jonquille, Maiglöckchen und Reseda.

Man benutzt zur Enfleurage sogenannte *„Châssis“*, d. h. Holzrahmen von etwa 5 cm Höhe und 50 bis 80 cm im Quadrat, die in ihrer Mitte eine Glasplatte tragen. Letztere wird beiderseits mit einer etwa 3 mm hohen Fettschicht bestrichen, wobei man ringsherum einen etwa 4 cm breiten Rand läßt (Fig. 59, S. 282),

---

[1]) Franz. Patent No. 508085 vom 23. 12. 1919.

worauf auf eine dieser Fettschichten die Blüten (ohne Kelche) gestreut werden *(enfleurer)* (Fig. 60, S. 283). Zur Vergrößerung der Oberfläche des Fettes zieht man meist noch mit einem Spatel gitterartige Furchen. Derartig präparierte Châssis werden über mannshoch (etwa 35 bis 40 Stück) aufeinander gestellt, so daß sich die Blüten überall in einer Art Kammer zwischen zwei Fettschichten befinden, die die Duftstoffe aufnehmen. Je nach der Art der Blüten bleiben diese verschieden lange auf den Châssis liegen, und zwar Jasmin 24 Stunden, Jonquille 48 Stunden und Tuberose 72 Stunden; die letzteren Blüten werden außerdem im geschlossenen Zustande auf das Fett gebracht und öffnen sich erst hier; bringt man sie bereits geöffnet auf die Châssis, so sind sie schon am nächsten Tage verdorben *(pourri)*. Haben die Blüten die genügende Zeit auf den Châssis gelegen, so werden sie durch Abklopfen oder mit den Fingern entfernt *(défleurer)* (Fig. 60, S. 283), und die Châssis nunmehr von neuem beschickt, aber in umgekehrter Weise, indem jetzt die Blüten auf diejenige Fettschicht gestreut werden, die vorher als obere diente, damit sich das Fett möglichst gleichmäßig mit den Duftstoffen belädt. Diese Prozedur kann nun beliebig oft wiederholt werden, bis das Fett genügend Öl aufgenommen hat. Hiernach richtet sich der Preis der „Pomade" *(pommade française)*, die um so teurer ist, je öfter das Fett mit Blüten behandelt worden ist; gewöhnlich geschieht das etwa 30 mal.

Lautier Fils in Grasse haben sich ein Verfahren[1]) schützen lassen, nach dem die Châssis schnell und leicht mittels Maschinen vorbereitet, das heißt mit Fett bestrichen und mit den Blüten bestreut werden. Letztere fallen automatisch durch einen Trichter auf die mit der Fettschicht überzogenen Châssis, die währenddessen auf einem Bande ohne Ende unter dem Trichter entlang gezogen werden.

Um das zeitraubende Abnehmen der Blüten mit den Fingern zu umgehen, waren bei einigen Fabriken in Grasse Netzgeflechte aus Seide, Zwirn oder feinen Metallfäden in Gebrauch, die man bei den Châssis zwischen Fett und Blüten legte, was sich aber nicht bewährt hat. Lautier Fils[2]) benutzen jetzt eine Maschine,

---

[1]) Franz. Patent Nr. 524595 vom 7. 9. 1921.

[2]) Perfum. Record 9 (1918), 326. — Parfum. moderne 12 (1919), 4.

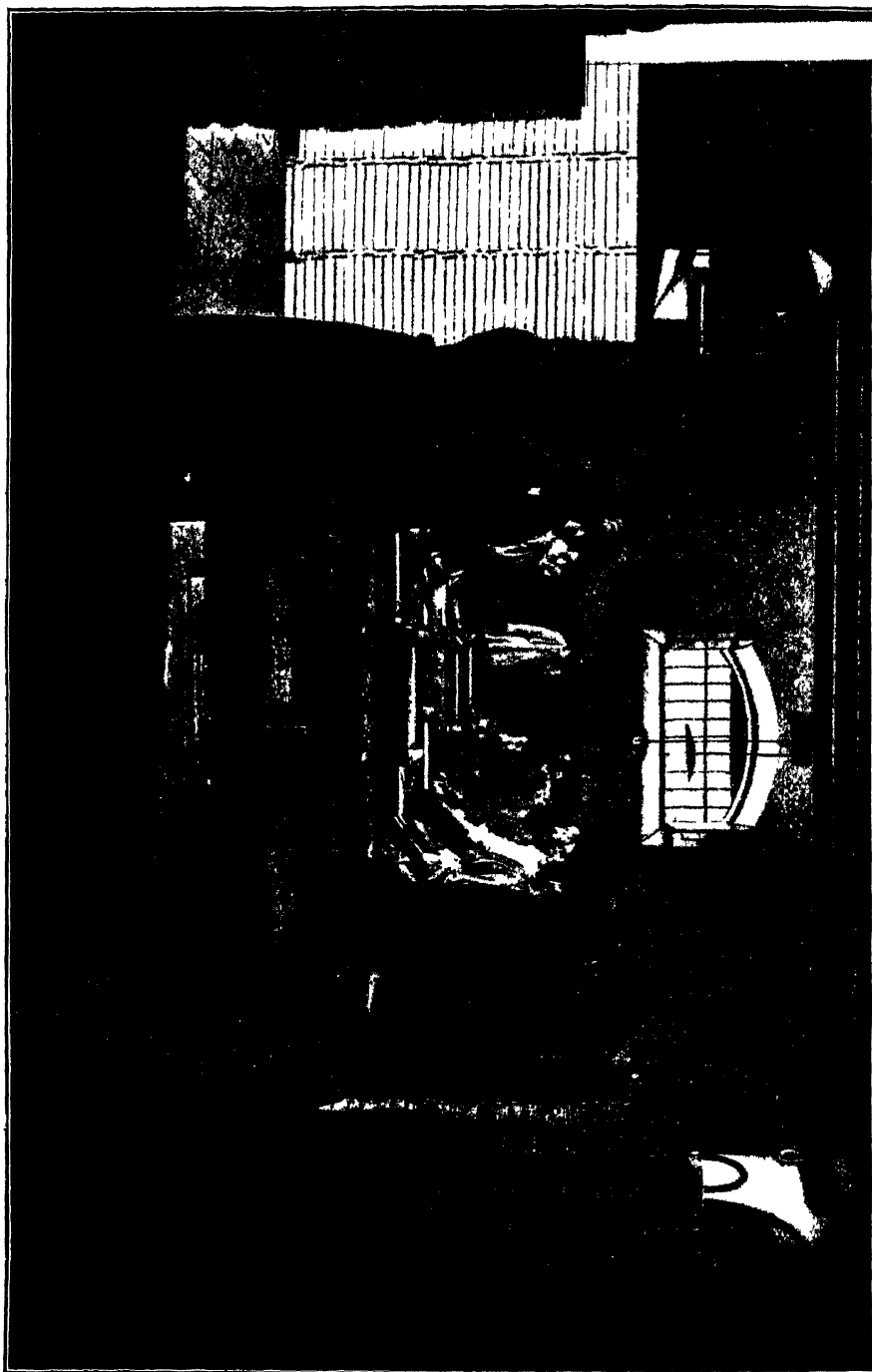



Fig. 59. Auftragen von Fett auf die Châssis (*Pâtage des châssis*).
Parfumeries de Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.

Fig. 60. Enfleurage (links) und Défleurage (rechts). Längs der Wände die aufeinander gestellten Châssis. Parfumeries de Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.

die mit Saugluft die Blüten vom Fett entfernt. Außer größerer Sauberkeit soll dies Verfahren bei geringerem Fettverlust sechsmal schneller zum Ziele führen als die bisherige Handarbeit.

Die Gewinnung einer guten Pomade ist in erster Linie von der Beschaffenheit des Fettes abhängig, dessen Reinigung mit der größten Sorgfalt geschehen muß. Da Schweinefett zu weich und Rinderfett zu hart ist, verwendet man zur Enfleurage ein Gemisch beider, beispielsweise ein solches von 40 Teilen Rinder- mit 60 Teilen Schweinefett, oder man nimmt in den heißesten Monaten ein Gemenge von gleichen Teilen beider Fettsorten. Das Fett frischgeschlachteter Tiere wird in Stücke geschnitten, und alle schlecht riechenden und unreinen Teile werden entfernt. Das für gut Befundene wird zerkleinert, in einem besonderen Apparat zu einer gleichmäßigen Masse zerrieben und von Häuten, Fasern, Gewebeteilen und sonstigen Verunreinigungen getrennt. Dann wird die Masse, zur Entfernung anhaftenden Blutes, unter Zusatz von Wasser mit Hilfe eines Mühlsteines solange gemahlen, bis das ablaufende Wasser klar bleibt. Nun wird das Fett bei möglichst gelinder Temperatur in einem mit Dampfheizung versehenen doppelwandigen Gefäße mit etwas (0,15 bis 0,3 %) Alaun zusammengeschmolzen. Dieser Zusatz bewirkt ein leichtes Koagulieren von Unreinigkeiten, die an die Oberfläche steigen und mit einem Schaumlöffel abgeschöpft werden. Jetzt überläßt man die geschmolzene Masse einige Zeit der Ruhe und filtriert, wenn sich das Wasser abgesetzt hat, durch ein leinenes Tuch. Das so erhaltene reine Fett wird, um es vor dem Ranzigwerden zu bewahren, noch mit verschiedenen Zusätzen versehen. Man digeriert es etwa 1 Stunde lang mit Orangenblüten (nach Pillet 250 g pro 1 kg Fett)[1] oder auch — seltener — mit Rosenwasser (etwa 40 g pro 1 kg Fett) unter gleichzeitigem Zusatz von Benzoe (1 bis 3 g pro kg Fett)[2]. Hierauf überläßt man das Gemenge mehrere Stunden der Ruhe und zieht das klare, wasserfreie Fett vorsichtig in die Vorratsgefäße ab. Das geschieht im Mai, zur

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 34.

[2]) Vgl. S. Piesse, *Chimie des Parfums,* Paris 1897, S. 59, 60; J. P. Durvelle, *Fabrication des Essences et des Parfums.* Paris 1908, S. 77. Siehe auch Jeancard et Satie, *Recherches analytiques sur quelques essences de jasmin* (Bull. Soc. chim. III. **23** [1900], 555) und Hesse, Über ätherisches Jasminblütenöl (Berl. Berichte **34** [1901], 291).

Fig. 61. Enfleurage unter Benutzung von Öl. Auf dem schräggehaltenen Châssis sieht man das mit Öl getränkte Tuch. Parfumeries de Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.

Zeit der Orangenblüte. Das so behandelte Fett *(le corps préparé)* soll vorzüglich haltbar sein. Bisweilen verfährt man auch einfacher, indem man das auf die vorhin beschriebene Weise gereinigte Fett mit Benzoe *(axonge benzoinée)* oder mit Tolubalsam *(axonge toluinée)* digeriert, oder indem man es einige Augenblicke mit Pappelknospen *(axonge populinée)* erhitzt.

Das hier besprochene Verfahren ist das fast allgemein gebräuchliche. In vereinzelten Fällen benutzt man einen anderen Fettkörper, nämlich Olivenöl oder Paraffinöl, die natürlich auch von tadelloser Beschaffenheit sein müssen, aber vorher nicht besonders präpariert werden. Früher wurde in Südfrankreich hauptsächlich Behenöl (von *Moringa pterygosperma* Gärtn.), das nur sehr wenig zum Ranzigwerden neigt, verwendet, es wurde aber später mit einem so hohen Zoll belegt, daß es nicht mehr benutzt werden konnte[1]). Paraffinöl hat vor den Fetten den Vorteil unbegrenzter Haltbarkeit, kommt aber trotzdem aus dem weiter unten angegebenen Grunde weniger zur Anwendung. Bei den Châssis treten dann an die Stelle der Glasplatten Drahtgitter, auf die mit den betreffenden Ölen getränkte wollene Tücher gelegt werden, die man mit den Blüten bestreut. Im übrigen verfährt man wie oben beschrieben. Das parfümierte Öl, *„Huile française"*, *„Huile parfumée"*, *„Huile antique"*, wird schließlich mittels hydraulischer Pressen aus den Tüchern herausgepreßt.

A. Verley[2]) hat vorgeschlagen, (Franz. Patent Nr. 488359) das Fett auf den Châssis durch pulverisierte Holz- oder Tierkohle zu ersetzen. Die Aufarbeitung geschieht wie beim Fett, indem man den absorbierten Riechstoff einfach mit Alkohol aus der Kohle auswäscht. Man hat noch nichts darüber gehört, ob sich dies Verfahren, das einen großen Fortschritt bedeuten würde, in der Praxis bewährt hat.

Die Gewinnung des reinen Öls aus der Pomade oder der *„Huile française"* geschieht in ähnlicher Weise wie bei den konkreten Ölen. Die Pomade wird mit starkem Alkohol ausgezogen, entweder einfach durch längeres Schütteln in Glasflaschen oder im Fabrikbetriebe mit Hilfe von Apparaten, wie sie Fig. 62 zeigt. Die zylinderförmigen Gefäße haben in ihrem

---

[1]) Heckel, Revue des cultures coloniales 5 (1901), 258.
[2]) Parfum. moderne 13 (1920), 71.

Fig. 62. Apparate zum Extrahieren der Pomaden mit Alkohol (*Batteuses à extrait*).
Parfumeries de Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.

Innern ein Rührwerk, das auf mechanische Weise in Bewegung gesetzt wird und für eine gleichmäßige Vermischung des Fettes mit dem Alkohol sorgt. Die letzten Fettanteile werden auch hier durch Ausfrieren entfernt. Aus den so gewonnenen *„Extraits aux fleurs"* erhält man nach Beseitigung des Alkohols die *„Essences"*[1]).

Das zurückbleibende Fett ist zur Enfleurage nicht mehr brauchbar und findet unter dem Namen *„corps épuisé"* in der Seifenindustrie Verwendung. Die benutzten Blüten enthalten noch etwas Riechstoff und werden bisweilen genau wie frische Blüten der Extraktion mit Kohlenwasserstoffen unterworfen, wobei man etwa 1 bis 1,2 g Extrakt aus 1 kg verarbeiteter Blüten erhält, der als *„Absolue de Chässis"* bezeichnet wird.

Nach Hesse[2]) ist die Enfleurage mit Fett in jeder Beziehung der mit Paraffinöl vorzuziehen, da, wie vergleichende Versuche ergeben haben, Paraffinöl eine geringere Aufnahmefähigkeit für die Duftstoffe besitzt als Fett, wodurch die Ausbeuten an Öl geringer ausfallen. Bei Enfleurage mit Fett lieferten 1000 kg Jasminblüten 1784 g ätherisches Öl, bei Enfleurage mit Paraffinöl nur 1053 g Öl[3]). Darüber, ob sich Phthalsäureester, dessen Verwendung zur Enfleurage von Hesse (D. R. P. 251 237) vorgeschlagen wurde, bewährt hat, ist nichts bekannt geworden.

Pneumatische Methode. Zur Verbesserung des Enfleurageverfahrens ist schon vor längerer Zeit die sogen. „Pneumatische Methode" von A. Piver[4]) vorgeschlagen worden, die darin besteht, daß man einen Luft- oder noch besser indifferenten Gasstrom (CO_2) zunächst durch die Blüten und dann durch eine Absorptionsflüssigkeit (flüssiges Fett oder Alkohol) leitet, wobei das Gas die Duftstoffe mitführt, die dann von der betreffenden Flüssigkeit aufgenommen werden. Die Apparate sind derartig eingerichtet, daß das Gas mehrmals hindurchpassiert. Das Verfahren soll den Vorzug haben, daß das Fett mit den Blüten nicht in Berührung kommt und Verluste an Fett daher ausgeschlossen sind, resp. daß man die Verwendung von Fett überhaupt umgehen und direkt zu den *„Extraits aux fleurs"* gelangen kann; praktisch ausgeübt worden ist es wohl niemals.

---

[1]) Jeancard et Satie, *Abrégé de la Chimie des Parfums.* Paris 1904, S 13.

[2]) Berl. Berichte **34** (1901), 293 ff.

[3]) Bei der Extraktion mit Petroläther liefern nach Hesse 1000 kg Jasminblüten nur ca. 178 g flüchtiges Öl. Vgl. Berl. Berichte **33** (1900), 1589.

[4]) Der Pivers che Absorptionsapparat ist in Wagners Jahresbericht **1864**, S. 499 abgebildet.

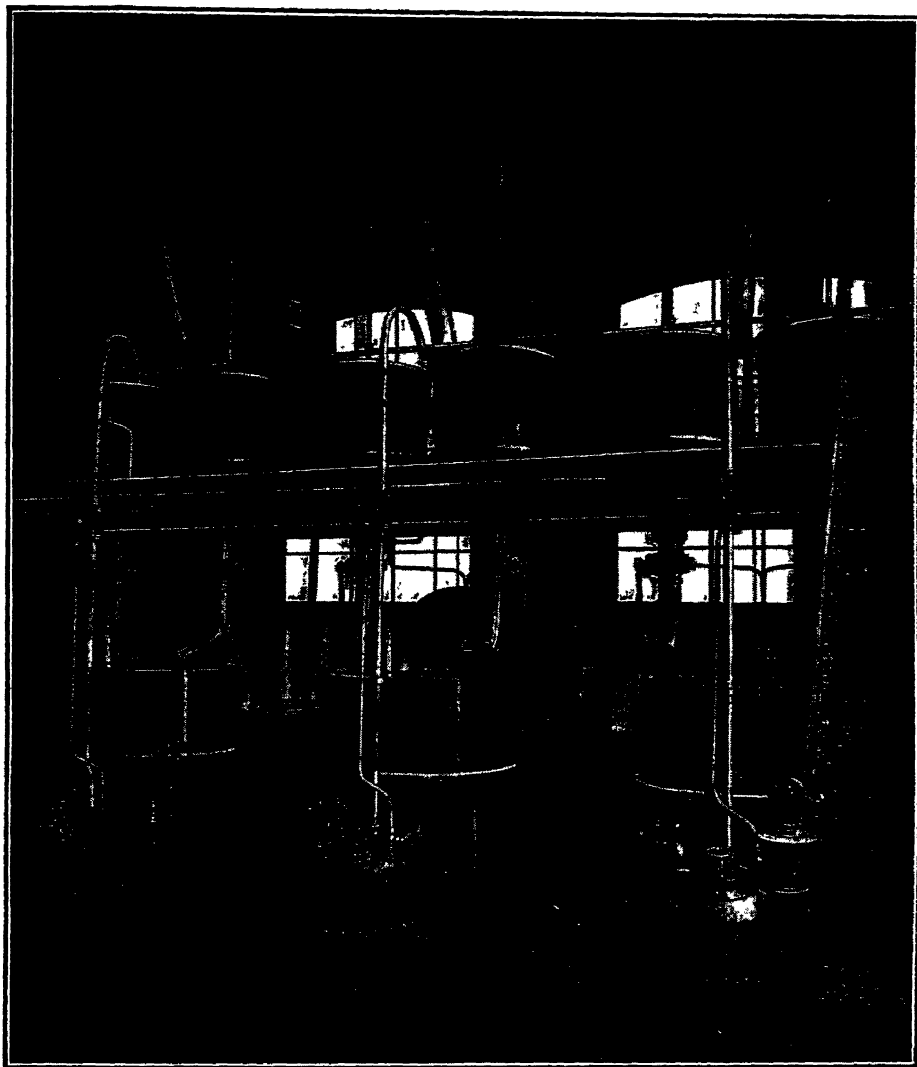



Fig. 63.

Apparate für Mazeration und Trennung des Fettes von den Blüten durch Zentrifugen.
Schimmel & Co.

2. Extraktion mit einem nicht flüchtigen Lösungsmittel in der Wärme:

Infusion, Mazeration oder Enfleurage à chaud.

Bei diesem Verfahren benutzt man als Extraktionsmittel gereinigte (vgl. S. 284) tierische oder pflanzliche Fette (Rinderfett, Schweinefett, Olivenöl) oder auch Paraffinöl. Letzteres eignet sich weniger dazu, da, wie schon bei dem Enfleurageverfahren erwähnt, sein Absorptionsvermögen für Duftstoffe geringer ist als das der Fette. Auch festes Paraffin (Smp. 66°) findet bisweilen Anwendung. Mit diesem erhält man Produkte, die selbst in den Tropen fest bleiben und zu ihrer Versendung keiner besonderen Gefäße bedürfen.

Die zu extrahierenden Blüten werden in das flüssige, auf etwa 50 bis 70° erwärmte Fett hineingebracht, indem man sie entweder direkt in das geschmolzene Fett einträgt oder, in Säckchen aus feiner Leinwand eingebunden, in das Fett hineinhängt. Die Extraktionszeit wechselt je nach der Art des Pflanzenmaterials und dauert bis zu 48 Stunden. Das Aroma der Pomade ist um so feiner, je kürzer die Pflanzenteile mit dem Fett in Berührung bleiben; andernfalls gehen auch noch andere, den Geruch beeinträchtigende Stoffe in das Fett über. Nach der Extraktion wird das Fett unter Anwendung hydraulischer Pressen oder durch Zentrifugieren (Fig. 63, S. 289) von den Pflanzenteilen befreit und nunmehr mit neuen Blütenmengen behandelt; das wird 10 bis 15 mal wiederholt[1]), bis das Fett die gewünschte Geruchsstärke besitzt. Die so gewonnenen Blütenauszüge führen die gleichen Bezeichnungen wie die beim Enfleurageverfahren erhaltenen und werden in derselben Weise auf ätherisches Öl verarbeitet. Auch hier findet das mit Alkohol behandelte Fett nicht von neuem Verwendung, sondern wird unter dem Namen „*corps épuisé*" an die Seifenindustrie abgegeben.

Man wendet dies Verfahren bei Veilchen, Rosen, Orangenblüten, Maiglöckchen u. a. an, während Jasmin, Tuberose, Jonquille wegen der geringeren Ausbeute nicht so behandelt werden.

---

[1]) Nach Labbé im Durchschnitt 6 bis 8 mal. H. Labbé, *Essais des Huiles essentielles*. Paris 1900, S. 11.

Hauptbestandteile
der ätherischen Öle, natürliche und künstliche Riechstoffe.

Die ätherischen Öle sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet, besonders sind es die Phanerogamen, in denen sie vorkommen, doch sind auch aus einigen Kryptogamen ätherische Öle gewonnen worden.

In den meisten Fällen finden sich die Öle fertig gebildet in den verschiedenen Organen der Pflanze, in Blättern, Blüten, Früchten, Stengeln und Wurzeln vor, abgesondert entweder in Drüsenhaaren oder in kanalförmigen, interzellularen Behältern; nur einige wenige entstehen erst durch Spaltung anderer von den Pflanzen gebildeter Verbindungen, wie das Bittermandelöl aus dem Amygdalin, Senföl aus Sinigrin. Über ihre Entstehung und ihre Beziehungen zu den übrigen Bestandteilen des pflanzlichen Organismus ist nichts Genaues bekannt, nur soviel steht fest, daß sie während des Lebensprozesses gebildete Ausscheidungen sind, die für den direkten Stoffwechsel keine Bedeutung mehr haben. Damit sind sie aber für die Pflanze selbst nicht nutzlos geworden, vielmehr geben sie ein wirksames Mittel ab, die für die Bestäubung notwendigen Insekten anzulocken oder die Pflanze vor Angreifern zu schützen.

Einige ätherische Öle verdanken ihre Entstehung den Hautdrüsen. Das Sekret entsteht im subkutikularen Drüsenraum aus einer harzbildenden Membran, der „resinogenen Schicht" Tschirchs[1]).

Im allgemeinen hat sich die Anschauung eingebürgert, daß die pflanzlichen Sekrete Abbauprodukte des Stoffwechsels sind; Tschirch und auch Tunmann[2]) vertreten dagegen den Standpunkt, daß die Sekrete zu ganz bestimmten und zu ganz verschiedenen biologischen Zwecken aufgebaut werden. Welche

---

[1]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, Bd. II, Leipzig 1906, S. 1142.

[2]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 18 (1908), 491 bis 540; 24 (1914), 262. — Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 119; April 1915, 81.

Substanzen am Aufbau der Sekrete hauptsächlich beteiligt sind, ist ungewiß. Die Annahme, daß die Gerbstoffe das Bildungsmaterial für Sekrete liefern, findet nach Wilke[1]) keine durchgreifende Unterstützung, da kein Sekret konstant von Gerbstoff begleitet ist und somit keine konstanten genetischen Beziehungen festzustellen sind.

Einheitliche chemische Verbindungen sind die ätherischen Öle nicht, sondern Gemische von Substanzen, die den verschiedensten Körperklassen angehören.

Die aus einzelnen Organen derselben Pflanze gewonnenen Öle sind häufig verschieden zusammengesetzt und zeigen infolgedessen auch mehr oder weniger stark voneinander abweichende Eigenschaften. Beispielsweise hat das Öl aus den Wurzeln des Zimtstrauchs eine ganz andere Zusammensetzung als das der Zimtrinde, das wiederum nur wenig Ähnlichkeit mit dem Blätteröl hat. Aber auch die aus denselben Teilen derselben Pflanze dargestellten Öle weisen häufig beträchtliche Unterschiede auf, die durch einen mehr oder weniger fortgeschrittenen Reifezustand oder durch klimatische oder Bodenverhältnisse zu erklären sind. Selbst aus demselben Material können oft durch Änderung des Destillationsverfahrens verschiedene Öle erhalten werden.

Verwendung finden die ätherischen Öle und Riechstoffe in den verschiedensten Zweigen der Industrie; wir erwähnen nur die Seifen- und Parfümerie-Fabrikation, die Likör- und Nahrungsmittel-Gewinnung. Der desinfizierenden Wirkung einzelner Bestandteile wegen werden sie auch in der Bakteriologie, Medizin und Zahnheilkunde gebraucht. Manche Riechstoffe dienen direkt als Arzneimittel oder als Ausgangsmaterial zur Gewinnung therapeutisch wichtiger Körper. Nicht unerwähnt darf bleiben die vielfache Anwendung der ätherischen Öle in der Mikroskopie.

Unter den Bestandteilen eines ätherischen Öles findet sich häufig einer, der der hauptsächliche Träger des Geruches und somit auch der wertvollste Teil des Öles ist; das Bestreben, diesen in möglichst konzentriertem und reinem Zustande darzustellen, dürfte wohl zuerst den Anstoß zur wissenschaftlichen

---

[1]) Wilke, Über die anatomischen Beziehungen des Gerbstoffes zu den Sekretbehältern der Pflanze. Dissertation, Halle 1883.

Untersuchung der ätherischen Öle gegeben haben. Diese konnte, solange die organische Chemie noch in ihren Anfängen war, nicht von großem Erfolge sein; erst durch die mit dem Fortschreiten der Wissenschaft Hand in Hand gehende Verbesserung der Untersuchungsmethoden erhielt man einen Einblick in die Natur der ätherischen Öle und damit auch die Gewißheit, daß man es bei ihnen mit einer Menge komplizierter Verbindungen zu tun habe. Wie allmählich durch systematische Forschung, namentlich in neuerer Zeit, das Gebiet erschlossen wurde, ist im geschichtlichen Teile gezeigt worden; im nachfolgenden sollen die Ergebnisse der Forschung, soweit sie die in ätherischen Ölen vorkommenden, genügend charakterisierten Verbindungen betrifft, mitgeteilt werden, wobei gelegentlich auch einige nur auf synthetischem Wege gewonnene Verbindungen erwähnt werden. Aus naheliegenden Gründen mußte eine eingehende Schilderung ihres chemischen Verhaltens unterbleiben, es ist vielmehr nur das berücksichtigt, was zur Abscheidung, Erkennung und Identifizierung der einzelnen Verbindungen von Bedeutung ist. Wegen weiterer Auskunft sei auf die größeren Handbücher der organischen Chemie verwiesen. Von besonderem Nutzen wird allen denen, die sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung ätherischer Öle beschäftigen, das klassische Werk Otto Wallachs[1]) „Terpene und Campher", sowie das von Semmler[2]) verfaßte, ausführliche Handbuch sein, das in der zur Zeit der Herausgabe schon sehr zahlreichen Literatur über die Bestandteile von ätherischen Ölen einen Überblick und eine schnelle Orientierung ermöglicht, besonders auch, da es nicht nur einzelne Klassen, sondern die gesamten, in ätherischen Ölen beobachteten Verbindungen eingehend bespricht. Von zusammenfassenden Werken sei empfohlen die vortreffliche „Chemie der alicyclischen Verbindungen" von O. Aschan, Braunschweig 1905, sowie in Meyer u. Jacobson „Organische Chemie", Bd. II, 1. Teil, das von C. Harries bearbeitete Kapitel „Einkernige hydroaromatische Verbindungen,

---

[1]) O. Wallach, Terpene und Campher. Zusammenfassung eigener Untersuchungen a. d. Gebiet der alicyclischen Kohlenstoffverbindungen. 2. Aufl. Leipzig 1914.

[2]) F. W. Semmler, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen. Leipzig 1906—1907.

einschließlich Terpene und Campherarten". Leipzig 1902. Hierzu sind in demselben Lehrbuch, Bd. II, 4. Teil, im Jahre 1924 Nachträge erschienen.

Die Zerlegung eines ätherischen Öles ist insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die meisten seiner Bestandteile flüssig sind und also im allgemeinen nur — falls sie unzersetzt flüchtig sind — durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden können. Ehe man jedoch an die Ausführung dieses Verfahrens geht, empfiehlt es sich, das Untersuchungsobjekt einer Vorprüfung zu unterziehen, da die dabei erhaltenen Resultate manchmal eine Vereinfachung des Untersuchungsganges möglich machen. Die Vorprüfung erstreckt sich zunächst darauf, die physikalischen Eigenschaften und Konstanten sowie die elementare Zusammensetzung des betreffenden Öles zu ermitteln und ferner festzustellen, ob bei Anwendung gewisser Gruppenreagenzien die auf die Anwesenheit eines Vertreters der einen oder anderen Körperklasse deutenden Erscheinungen eintreten oder nicht.

Unter den physikalischen Konstanten sind es besonders das spezifische Gewicht, die optischen Eigenschaften und das Verhalten der Öle in der Kälte und Wärme, welche Schlüsse auf die Zusammensetzung gestatten. So deutet ein spezifisches Gewicht unter 0,90 auf die Anwesenheit großer Mengen von Terpenen oder Verbindungen hin, die der Fettreihe angehören. Das Öl von *Pinus Sabiniana* mit $d_{15°}$ 0,70, Rautenöl mit $d_{15°}$ 0,833 bis 0,850 und Heracleumöl mit $d_{15°}$ 0,87 bis 0,88 sind diejenigen unter den ätherischen Ölen, welche das niedrigste spezifische Gewicht besitzen; sie bestehen der Hauptsache nach aus aliphatischen Verbindungen. Pomeranzenöl, dessen Hauptbestandteil das Terpen Limonen ist, hat das spezifische Gewicht 0,848 bis 0,857, das fast ganz aus Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$ der Terpenreihe zusammengesetzte Terpentinöl ein solches von 0,850 bis 0,875. Ist das spezifische Gewicht, wie es bei der Mehrzahl der ätherischen Öle zutrifft, dagegen höher als 0,90, so liegt meist ein Gemisch verschiedener Klassen von Verbindungen vor, während, wenn es über 1,0 steigt, die Anwesenheit von Körpern der aromatischen Reihe, oder, falls das Öl schwefel- oder stickstoffhaltig befunden wird, von Sulfiden, Nitrilen oder senfölartigen Verbindungen wahrscheinlich ist.

Die optischen Eigenschaften, Polarisation und Brechung, sind, solange es sich nicht um reine Verbindungen oder den Nachweis einer Verfälschung handelt, weniger verwertbare Merkmale; aus der optischen Aktivität läßt sich nur der Schluß ziehen, daß Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom vorliegen, während hohes Brechungsvermögen auf das Vorhandensein von Körpern mit Doppelbindungen hinweist, wodurch eventuell Schlüsse ermöglicht werden, ob aliphatische oder cyclische und bicyclische Verbindungen vorliegen.

Manche ätherischen Öle scheiden, wenn sie einer niederen Temperatur ausgesetzt werden, einen ihrer Bestandteile in kristallinischer Form ab; einige sind sogar bei Zimmertemperatur mit Kristallen durchsetzt, wie z. B. Rosenöl, oder haben butterartige Beschaffenheit, wie Irisöl, Moschuskörneröl und andere. Derartige mit dem Namen „Stearoptene“ oder „Campher“ bezeichnete Ausscheidungen sind meist paraffinartige Körper, höhere Glieder der Fettsäurereihe, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, oder aromatische oder alicyclische Verbindungen; eine Ausnahme macht allein das Methylnonylketon des Rautenöles.

Die meisten ätherischen Öle beginnen, wenn sie sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren lassen, oberhalb 150° zu sieden; ausgenommen sind die schwefelhaltigen und solche ätherischen Öle, die, wie z. B. das Destillationsprodukt des Terpentins von *Pinus Sabiniana* oder das Öl von *Pittosporum resiniferum,* der Paraffin- oder Olefinreihe angehörende Kohlenwasserstoffe von niedrigem Siedepunkt enthalten. Bei Abwesenheit sauerstoffhaltiger Verbindungen deutet eine Siedetemperatur unter 200° auf Terpene, eine solche zwischen 250 und 280° auf Sesquiterpene, über 300° auf Polyterpene.

In ihrer elementaren Zusammensetzung weisen die ätherischen Öle keine große Mannigfaltigkeit auf. Sie enthalten alle die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, zu denen sich bei den meisten noch Sauerstoff in größerer oder geringerer Menge gesellt; seltener finden sich Stickstoff und Schwefel oder diese beiden Elemente zugleich. Über die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff kann nur eine quantitative Prüfung, eine Elementaranalyse, entscheiden; ein geringer Gehalt an diesem Element, bis zu etwa 5 %, läßt auf hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen

schließen. Das Vorhandensein von Schwefel, den man durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure, am besten im geschlossenen Rohre, in die leicht nachzuweisende Schwefelsäure überführt, zeigt Senföle, Sulfide oder Polysulfide an. Stickstoffhaltige Verbindungen werden durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium in Cyanverbindungen umgewandelt und durch die Berlinerblau-Reaktion kenntlich gemacht; etwaiger Stickstoffgehalt ätherischer Öle rührt meist von Nitrilen her, nur wenn gleichzeitig auch Schwefel vorhanden ist, liegen senfölartige Verbindungen vor, die sich in der Regel schon durch einen charakteristischen Geruch verraten.

Ist man sich über die elementare Zusammensetzung eines Öles klar, so kann man sich durch Anwendung einiger Reagenzien Gewißheit verschaffen, ob bei der genaueren Untersuchung auf die eine oder andere Körperklasse Rücksicht zu nehmen ist oder nicht.

Zeigt das Öl saure Reaktion, so enthält es entweder Säuren oder Phenole (geringe Mengen freier Fettsäuren kommen hin und wieder als Zersetzungsprodukte von Estern vor); größere Mengen geben sich durch die Volumverminderung zu erkennen, die das Öl beim Schütteln mit Carbonatlösung oder Lauge erleidet. Verseift man eine Probe des Öles mit alkoholischer Kalilauge von bekanntem Gehalte, so läßt sich durch Zurücktitrieren mit Säuren leicht ermitteln, ob Alkali gebunden worden ist; enthält das Öl keine freien Säuren oder Aldehyde, so ist das Alkali zur Verseifung eines Esters oder Aufspaltung eines Lactons verbraucht worden. Alkoholische Verbindungen können durch Kochen mit Acetanhydrid in Acetate umgewandelt werden; ob solche gebildet wurden und mithin Alkohole im Untersuchungsobjekte enthalten sind, sieht man daran, daß die nach der Acetylierung zur Verseifung nötige Menge Alkali größer geworden ist, als sie vorher war. Aldehyde und manche Ketone geben beim Schütteln mit Alkalibisulfitlösung kristallinische Abscheidungen oder beim Behandeln mit Hydroxylamin oder Semicarbazid in alkoholisch-wäßriger Lösung stickstoffhaltige, im Wasserdampfstrom meist schwer flüchtige Verbindungen. Äther, die in Gestalt von Phenoläthern manchmal vorkommen, können durch eine qualitative Probe nach dem Zeiselschen Verfahren nachgewiesen werden.

Haben diese Reaktionen die Anwesenheit der einen oder anderen Verbindung dargetan, so kann man sich die Untersuchung dadurch vereinfachen, daß man diejenigen Bestandteile des Öles, die sich ohne Destillation entfernen lassen, von den übrigen — vorausgesetzt, daß diese durch das beabsichtigte Abscheidungsverfahren nicht verändert werden — trennt und dann nur das zurückbleibende Öl der Fraktionierung unterwirft. Es ist aber wohl zu beachten, daß diese Abscheidung eines Bestandteiles fast niemals vollständig ist, da durch die begleitenden Verbindungen stets ein Teil des betreffenden Körpers der Reaktion entzogen wird; bei der Destillation des nicht reagierenden Rückstandes muß man immer noch auf kleine Mengen jener Verbindungen rechnen. So lassen sich Aldehyde und einige Ketone durch Schütteln mit Bisulfitlösung — gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Alkohol, um das Eintreten der Reaktion zu beschleunigen — abtrennen und nach entsprechender Reinigung der kristallinischen Doppelverbindung (durch mehrfaches Waschen mit Alkohol und Äther) nach deren Zerlegung mit Alkalien oder verdünnten Säuren in ziemlich reinem Zustande gewinnen. Freie Säuren und Phenole gehen beim Schütteln der Öle mit wäßrigen Laugen in der Kälte in Lösung und können aus den alkalischen Flüssigkeiten, die vorher durch Ausschütteln mit Äther von indifferenten Verbindungen befreit worden sind, durch verdünnte Säuren abgeschieden werden; liegen Gemische von Säuren und Phenolen vor, so trennt man sie durch Carbonatlösung. Basische Verbindungen, z. B. Indol oder Anthranilsäureester, können auf entsprechende Weise mit verdünnten Säuren ausgeschüttelt werden. Lactone liefern beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali Salze der entsprechenden Oxysäure und werden aus deren Lösungen durch Säurezusatz als Oxysäuren der Lactone gefällt; gleichzeitig vorhandene Ester werden verseift, Aldehyde und Ketone aber verändert und teilweise zerstört. Schwefelhaltige Verbindungen kann man oft als Quecksilberverbindungen ausfällen oder als Thioharnstoffe isolieren.

Kann man keine der im vorstehenden erwähnten Abkürzungen der Untersuchung vornehmen, so unterwirft man das — bei Estergehalt zweckmäßig vorher verseifte — Öl der fraktionierten Destillation, entweder bei gewöhnlichem oder bei

vermindertem Druck. Die dabei gebräuchlichen Apparate und Methoden müssen als bekannt vorausgesetzt werden; als guter Wegweiser für die Destillation im Vakuum ist die Anschützsche Broschüre[1]) über diesen Gegenstand zu empfehlen. Die nach sorgfältiger Fraktionierung erhaltenen einzelnen Fraktionen prüft man in der schon angegebenen Weise auf in ihnen enthaltene Verbindungen, wobei der durch Erfahrung geübte Geruch wesentliche Dienste zu leisten vermag, und sucht die Bestandteile, wenn möglich, durch kristallisierte Derivate zu reinigen und zu identifizieren.

Ketone, die sich nicht mit Bisulfit verbinden, wie z. B. Menthon, Campher, Fenchon, führt man in die Oxime oder Semicarbazone über; letztere haben vor den Oximen, die bei der Behandlung mit Säuren vielfach eine Umlagerung erleiden, den Vorzug, daß sich aus ihnen in den meisten Fällen die Ketone zurückgewinnen lassen. Bei einzelnen Ketonen, wie beispielsweise bei Carvon und Pulegon, kann man ihre Eigenschaft, Verbindungen mit Natriumsulfit einzugehen, zur Abscheidung benutzen.

Alkohole werden durch ihre Fähigkeit, Ester zu bilden oder mit Phenylisocyanat (Carbanil) Phenylurethane zu geben, charakterisiert. Ihre Reinigung kann meist durch schwer flüchtige Ester einbasischer Säuren, wie Benzoesäure, oder durch die sauren Ester zweibasischer Säuren, wie Bernsteinsäure, Phthalsäure u. a. erfolgen; bei manchen primären Alkoholen läßt sich auch die Eigenschaft, mit wasserfreiem Chlorcalcium kristallisierte, durch Wasser zersetzbare Verbindungen zu liefern, zur Abscheidung verwerten.

Kohlenwasserstoffe endlich befreit man durch mehrmals zu wiederholende Behandlung mit metallischem Natrium von den meisten sauerstoffhaltigen Verbindungen; destilliert man unter vermindertem Druck, so ist bei niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen die Anwendung der flüssigen Legierung von Kalium mit Natrium zu empfehlen.

Terpenkohlenwasserstoffe reagieren mit Quecksilbersalzen, wie Mercurichlorid oder Mercuriacetat, in Methylalkohol oder Wasser gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von

---

[1]) Die Destillation unter vermindertem Druck. 2. Aufl. Bonn 1895.

Terpenquecksilberverbindungen, während sich andere Kohlenwasserstoffe indifferent verhalten. [Vgl. Tausz, Zeitschr. f. angew. Chem. **32** (1919), I. 233; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 122.]

Was nun die in ätherischen Ölen vorkommenden Verbindungen selbst betrifft, so gehören sie teils der aliphatischen, teils der aromatischen und alicyclischen Reihe an und verteilen sich auf eine ganze Anzahl Körperklassen. Eine große Verbreitung besitzen die Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich diejenigen der Formel $C_{10}H_{16}$; von größerer Bedeutung sind indessen die sauerstoffhaltigen Körper, weil sie meist die Träger des charakteristischen Geruches des betreffenden Öles sind. Außer den Kohlenwasserstoffen hat man in ätherischen Ölen Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Ketone, Phenole, Phenoläther, Lactone, Chinone und Oxyde, ferner noch Basen, Sulfide, Mercaptane, Nitrile und Senföle gefunden.

Kohlenwasserstoffe.

A. Aliphatische Kohlenwasserstoffe.

a) Grenzkohlenwasserstoffe.

Das niedrigste bisher in ätherischen Ölen aufgefundene Glied der Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} ist das normale Heptan, C_7H_{16} (Sdp. 98,5 bis 99°; d_{15° 0,6880), das neben geringen Mengen anderer Verbindungen durch Destillation des Harzsaftes der in Kalifornien verbreiteten *Pinus Sabiniana* und *P. Jeffreyi* sowie aus den Früchten von *Pittosporum resiniferum* gewonnen worden ist. Auch im Nadelöl von *Pinus Sabiniana* und im Holzterpentinöl von *Pinus Jeffreyi* ist n-Heptan nachgewiesen worden.

Die höheren Glieder der Grenzkohlenwasserstoffe und auch wohl der Olefine kommen ziemlich häufig im Pflanzenreiche vor; sie bilden die wachsartigen Überzüge und Ausscheidungen auf Blättern, Blüten, Samen usw. In ätherischen Ölen begegnet man ihnen seltener, was seinen Grund in ihrer Schwerflüchtigkeit hat.

Sie scheiden sich manchmal beim Abkühlen der Öle in kristallinischer Form aus oder bleiben bei der fraktionierten Destillation im Rückstande; nur beim Rosenöl und Kamillenöl ist der Gehalt an Paraffinen so groß, daß das Öl bereits bei mittlerer Temperatur erstarrt. Es ist zweifelhaft, ob diese Kohlenwasserstoffe stets einheitlich sind; in der Mehrzahl dürften sie, wie es besonders beim Rosenöle nachgewiesen ist, Gemische von Homologen sein. Das ist um so eher anzunehmen, als ihre Schmelzpunkte selten mit denjenigen bereits bekannter Kohlenwasserstoffe übereinstimmen. Man erhält sie gewöhnlich, mit Ausnahme der kohlenstoffärmeren Glieder, die, wie das Heptan, flüssig sind, als weiße, geruchlose, blättrig-kristallinische Massen, die in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Sie zeichnen sich durch ihre außerordentliche Beständigkeit gegen konzentrierte Säuren und Oxydationsmittel in der Kälte aus.

Außer dem bei etwa 35° schmelzenden Rosenstearopten, das sich durch Destillation im Vakuum in zwei Anteile vom Schmelzpunkte 22° und 40 bis 41° zerlegen läßt, sind auch sonst Paraffine (oder Olefine) besonders in Blütenölen gefunden worden. Es wurden Paraffine mit folgenden Schmelzpunkten isoliert aus:

Öl von *Kaempferia galanga,* Smp. 10°, Pappelknospenöl, Gemenge homologer Paraffine mit den Smp. 53 bis 68°, Gagelöl (Nonakosan), Smp. 63 bis 64°, Walnußblätteröl, Smp. 61 bis 62°, Birkenknospenöl, Smp. 50° bzw. 48°, Hanföl, Smp. 63 bis 64°, Sassafrasblätteröl, Smp. 58°, Apfelöl, $C_{30}H_{62}$, Smp. 63° bzw. 63,5 bis 64°, Pfirsichöl aus frischen Früchten, Smp. etwa 52°, Pelargoniumöl, Smp. 63°, Öl von *Boronia pinnata,* Smp. 64 bis 65°, Öl von *B. safrolifera,* Smp. 64 bis 65°, Öl von *B. thujona,* Smp. 64 bis 65°, Öl von *Eriostemon Crowei,* Smp. 64 bis 65°, Jaborandiblätteröl, Smp. 28 bis 29°, Neroliöl (Aurade), Smp. 55°, Öl von *Evodia simplex,* Smp. 80 bis 81°, Öl von *Tilia europaea,* Smp. 54 bis 56°, Öl einiger *Cistus*-Arten, Smp. 64°, Öl von *Leptospermum Liversidgei,* Smp. 62 bis 63°, Öl von *Eucalyptus acervula,* Smp. 55 bis 56°, Öl von *E. Smithii,* Smp. 64°, Öl von *Backhousia myrtifolia,* Smp. 62 bis 63°, Öl von *Homoranthus virgatus,* Smp. 65 bis 66°, Seefenchelöl, Smp. 63°, Kümmelkrautöl, Smp. 64°, Dillöl, Smp. 64°, Wintergrünöl (von *Betula* und *Gaul-*

theria), Smp. 65,5°, Verbenaöl, Smp. 62,5°, Öl aus *Linaria vulgaris*, Smp. 57 bis 59°, Öl aus *Antennaria dioica*, Smp. 64 bis 66°, Öl von *Helichrysum angustifolium*, Smp. 67°, Römisch Kamillenöl, Smp. 63 bis 64° bzw. 64°, Kamillenöl, Smp. 53 bis 54° bzw. 52 bis 54°, Öl von *Chrysanthemum cinerariaefolium*, Smp. 64° bzw. 54 bis 56°, Öl von *Artemisia Afra* (Triakontan), Smp. 66°, Öl von *A. maritima* var. *Stechmanni*, Smp. 55 bis 58°, Öl von *Tussilago farfara*, Smp. 57 bis 59°, Arnikablütenöl, Smp. 63° bzw. 62°.

Außerdem hat man Paraffine festgestellt im Öl der Blüten von *Spiraea*- und *Turnera*-Arten, im Kerbelöl, im Hollunderblütenöl, im Öl von *Monarda didyma*, von *Inula viscosa* u. a.

b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Von olefinischen Kohlenwasserstoffen ist bisher nur das Octylen, C_8H_{16} (Sdp. 123 bis 124°; d 0,7275; n_D 1,4066), im Bergamott- und Citronenöl nachgewiesen worden; vielleicht kommt es auch im Linaloeöl vor. Das wegen seiner nahen Beziehungen zu den Terpenen interessante Isopren (Hemiterpen), C_5H_8, ist nur als Zersetzungsprodukt des Kautschuks oder Terpentinöls beobachtet worden.

Nach Wallach sowie nach Ruzicka ist die Entstehung nicht nur der eigentlichen Terpene, sondern auch der Sesqui-, Di- und Triterpene und des Kautschuks als durch Aneinanderlagerung von Isopren-Molekülen vorstellbar.

In guter Ausbeute (bis 60 %) erhält man Isopren nach Staudinger und Klever[1]), wenn man Dipenten- oder Limonendampf in verdünntem Zustande auf hohe Temperaturen erhitzt. Terpentinöldämpfe liefern nur wenig Isopren. β-Pinen eignet sich bedeutend besser als α-Pinen als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Isopren.

Harries und Gottlob[2]) haben zur Zersetzung des Limonens und anderer Terpene durch glühende Metalldrähte eine sogenannte Isoprenlampe konstruiert, mit deren Hilfe sie aus Pinen nur etwa 1 % Isopren, aus käuflichem Carven aber etwa 50 % fast reines Isopren gewannen. Reines Isopren hat nach Harries[3]) die Eigenschaften: $d_{21°}$ 0,6804; $n_{D21°}$ 1,42267; Sdp. 36 bis 37°.

---

[1]) Berl. Berichte **44** (1911), 2212.
[2]) Liebigs Annalen **383** (1911), 228.
[3]) Ebenda 157.

Zum Nachweis des Isoprens verfährt Aschan[1]) in folgender Weise: Er versetzt eine kleine Menge der Isoprenfraktion in einem Probierröhrchen unter Eiskühlung mit wenig gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid, wobei bald unter schwachem Aufkochen eine gelatinöse gelbliche Fällung entsteht, in die sich später die ganze Flüssigkeit verwandelt. Mit Pentan oder Isopentan gemengt reagiert Isopren nicht auf diese Weise.

c) Olefinische Terpene.

In ätherischen Ölen hat man ferner der Formel C_nH_{2n-4} entsprechende Kohlenwasserstoffe mit drei Doppelbindungen gefunden, die, in der Zusammensetzung mit den Terpenen übereinstimmend, sich von diesen durch niedrigeres spezifisches Gewicht, sowie geringeres Brechungsvermögen unterscheiden. Diese von Semmler als „olefinische Terpene" bezeichneten Körper zeigen große Neigung zum Verharzen, namentlich wenn sie bei gewöhnlichem Druck destilliert werden.

Myrcen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Der erste dieser olefinischen Kohlenwasserstoffe wurde von Power und Kleber[2]) im Bayöl gefunden und Myrcen genannt; später ist es im formosanischen Lemongrasöl, im Hopfenblütenöl, im Öl von *Barosma venusta*, im Galbanumöl, im Öl von *Xanthoxylum ovalifolium* und im Vorlaufe des Öls von *Lippia citriodora* nachgewiesen worden. Wahrscheinlich kommt es auch im westindischen Lemongrasöl, im Öl von *Houttuynia cordata* und im Linaloeöl vor. Barbier fand Myrcen in den Dehydratationsprodukten des Linalools. Die Wasserabspaltung erfolgt zweckmäßig durch Erhitzen des Linalools mit kleinen Mengen Jod[3]). Die Eigenschaften des Myrcens werden wie folgt angegeben:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_2}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}\cdot CH:CH_2$$

2-Methyl-6-methylen-octadien-(2,7).

---

[1]) Öfversigt af Finska Vet.-Soc. Förh. 58 (1915), A, Nr. 1, S. 74; Bericht von Schimmel & Co. 1919, 129.

[2]) Pharm. Rundsch. (New York) 13 (1895), 61.

[3]) Brooks und Humphrey, Journ. Americ. chem. Soc. 40 (1918), 822.

	Sdp.	Sdp. (20 mm)	d_{15°	n_D
Power u. Kleber[1])	167°	67 bis 68°	0,8023	1,4673
Semmler[2]) . . .	171 bis 172°	67 bis 68°	—	1,4673
Enklaar[3])	166 bis 168°	—	0,8013	1,4700 (bei 19°)

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol nach Semmler entsteht aus Myrcen Dihydromyrcen, $C_{10}H_{18}$, eine mit Linaloolen identische Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 171,5 bis 173,5°, d 0,7802, n_D 1,4501 (Semmler)[4]). Enklaar gibt an: Sdp. 167 bis 169° (korr. bei 770 mm), d_{15° 0,7852, n_{D17° 1,4514. Aus Dihydromyrcen stellte Enklaar ein bei 88° schmelzendes Tetrabromid dar.

Power und Kleber erhielten aus Myrcen bei der Hydratation mit Eisessig und Schwefelsäure bei 40° nach dem Bertramschen Verfahren[5]) ein lavendelartig riechendes Acetat, das beim Verseifen, nach ihrer Meinung, Linalool lieferte. Dagegen hielt Barbier[6]) das Hydratationsprodukt für einen neuen Alkohol, den er Myrcenol nannte. Dieses kommt auch im Hopfenöl und als Acetat im Öl von *Barosma venusta* vor. Enklaar (loc. cit.) erhielt aus Myrcenol ein bei 68° schmelzendes, kristallinisches, von dem des Linalools verschiedenes Phenylurethan. Myrcenol hat nach Enklaar folgende Konstanten: Sdp. 99° (10 mm), d_{15° 0,9032, n_{D15° 1,4806.

Durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 250 bis 260° läßt sich Myrcen in α-Camphoren (Smp. des Chlorhydrats 129 bis 130°) umwandeln. Diese Reaktion ist vorzüglich zum Nachweis des Myrcens geeignet[7]). Auf dem Wege über Isopren läßt sich Myrcen in β-Myrcen[8]) überführen, einen Kohlenwasserstoff, der als Zwischenprodukt der Polymerisation von Isopren zu Kautschuk aufzufassen ist.

---

[1]) Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 61.

[2]) Berl. Berichte **34** (1901), 3126.

[3]) Over Ocimeen en Myrceen, Eene Bijdrage tot de kennis van de aliphatische Terpenen. Inaug.-Dissert., Utrecht 1905.

[4]) Berl. Berichte **34** (1901), 3126.

[5]) D.R.P. 67255.

[6]) Compt. rend. **132** (1901), 1048; Bull. Soc. chim. III. **25** (1901), 687.

[7]) Semmler und Jonas, Berl. Berichte **46** (1913), 1566.

[8]) Ostromysslenski und Koschelew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **47** (1915), 1928; Chem. Zentralbl. **1916**, I. 1068, 1136.

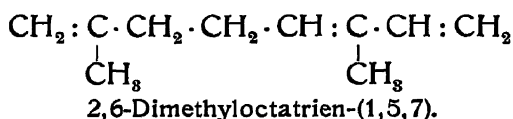
Durch wäßriges Kaliumpermanganat wird Myrcen zu Bernsteinsäure oxydiert. Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton bei 56° entsteht eine Säure, deren Bleisalz in Rauten kristallisiert, während die entsprechende aus Ocimen erhaltene Säure ein in Nadeln kristallisierendes Bleisalz liefert[1]). Der Nachweis des Myrcens gelingt auch durch Darstellung des oben erwähnten Dihydromyrcens, sowie nach Enklaar durch das Dihydromyrcentetrabromid vom Smp. 88°. Myrcen polymerisiert sich leicht zu Dimyrcen, das durch Bildung eines sich bei 163° zersetzenden Nitrosits ausgezeichnet ist.

Ocimen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Dieses aliphatische Terpen ist mit Myrcen isomer und hat nach Enklaar[2]) wahrscheinlich die Formel:

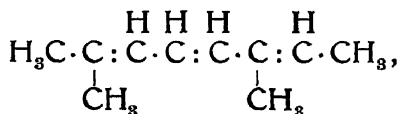
$$\begin{array}{l} CH_2:\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\cdot CH:CH_2 \end{array}$$

2,6-Dimethyloctatrien-(1,5,7).

Es wurde von van Romburgh im Öl von *Ocimum basilicum* entdeckt und ist auch im Öl von *Homoranthus flavescens* und *Ocimum gratissimum* nachgewiesen worden; vielleicht ist es auch im Öl der Früchte von *Evodia rutaecarpa,* im Öl von *Homoranthus virgatus* und im Estragonöl enthalten. Sdp. 73 bis 74° (21 mm); $d_{22°}$ 0,794; $d_{15°}$ 0,801; n_D 1,4861.

Das bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehende Dihydroocimen ist identisch mit Dihydromyrcen.

Enklaar erhielt aus Ocimen bei der Hydratation nach Bertram[3]) Ocimenol [Sdp. 97° (10 mm); $d_{15°}$ 0,901; $n_{D15°}$ 1,4900], das ein bei 72° schmelzendes Phenylurethan liefert.

Beim Erhitzen entsteht aus Ocimen Alloocimen:

$$H_3C\cdot\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}:\overset{H}{C}\cdot\overset{H}{C}:\overset{H}{C}\cdot\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}:\overset{H}{C}\cdot CH_3,$$

[1]) Enklaar, Chemisch Weekblad 21 (1924), Nr. 9; Bericht von Schimmel & Co. 1926, 207.

[2]) Chem. Zentralbl. 1926, I. 3474.

[3]) D.R.P. 67255.

dessen Konstanten etwas höhere Werte als die des Ocimens aufweisen: Sdp. 81° (12 mm), $d_{15°}$ 0,8182, n_D 1,5296. Bei der Oxydation von Ocimen mit Kaliumpermanganat in Aceton erhält man ein charakteristisches, von dem aus Myrcen zu gewinnenden verschiedenes Bleisalz (s. unter Myrcen).

Außerdem sind noch aliphatische Terpene gefunden worden im Hopfenöl[1]), im Öl des indischen Hanfs *(Cannabis indica)*[2]), im Sassafrasblätteröl[3]), im Aburachanöl *(Lindera praecox)*, im Öl von *Xanthoxylum Aubertia*, im Rosmarinöl[4]) und im Smyrnaer Origanumöl[5]).

Zu erwähnen ist auch das Vorkommen eines olefinischen Kohlenwasserstoffes (Smp. 27 bis 28°) im Jaborandiblätteröl.

B. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Ein Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}$ ist von Lunge und Steinkauler[6]) in dem aus den Nadeln der Mammutfichte, *Sequoia gigantea*, erhaltenen ätherischen Öle gefunden und Sequoien genannt worden. Es sind blättrige Kristalle mit rötlicher Fluorescenz, die bei 105° schmelzen und bei 290 bis 300° (unkorr.) sieden, die aber mit keinem der bisher bekannten Kohlenwasserstoffe der gleichen Zusammensetzung, wie Fluoren usw., identisch sind. Mit Pikrinsäure entsteht ein Additionsprodukt, das in roten Nadeln kristallisiert.

Bemerkenswert ist auch das in einem Nelkenstielöl, im Öl einer Storaxrinde und im Irisöl beobachtete Vorkommen von Naphthalin, das durch seinen Schmelzpunkt (79 bis 80°), seinen Siedepunkt (218°) und sein bei 149° schmelzendes Pikrat leicht zu charakterisieren ist.

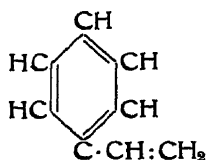
---

[1]) Chapman, Journ. chem. Soc. **67** (1895), 54.
[2]) Journ. chem. Soc. **69** (1896), 539.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 71.
[4]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 585.
[5]) Gildemeister, Arch. der Pharm. **233** (1895), 184.
[6]) Berl. Berichte **13** (1880), 1656; **14** (1881), 2202.

Styrol.

C_8H_8. Mol.-Gew. 104.

Der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff mit ungesättigter Seitenkette, der sich in ätherischen Ölen findet, ist das wahrscheinlich durch Zerfall von Zimtsäure entstehende Styrol (Vinylbenzol), das in den verschiedenen Storaxölen (auch im Öl aus Hondurasbalsam) und im Xanthorrhoeaharzöl nachgewiesen worden ist.

```
      CH
HC ⁄    ⁄⁄ CH
HC ‖     | CH
      C·CH:CH₂
```

Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruche, die sich bei längerem Aufbewahren, schneller beim Erwärmen oder in Berührung mit Säuren, zu einer festen, durchsichtigen, glasartigen und geruchlosen Masse, Metastyrol, $(C_8H_8)_n$, polymerisiert. Jeder Polymerisation läuft in homogenen Systemen als Gegenreaktion eine Depolymerisation[1]) zuwider, so daß schließlich ein Gleichgewicht Monomeres $\rightleftharpoons$ Polymeres entsteht.

Über seine Eigenschaften finden sich folgende Angaben: Sdp. 144 bis 144,5°[2]). — Sdp. 140° (760 mm), $d_{20°}$ 0,9074, n_α 1,54030[3]). — Sdp. 146,2°, $d_{0°}$ 0,9251[4]), $d_{4°}^{17°}$ 0,90595, n_D 1,54344[5]).

Reines Styrol ist optisch inaktiv; verdünnte Salpetersäure oder Chromsäuregemisch oxydieren es zu Benzoesäure; bei der Reduktion liefert es Äthylbenzol.

Zum Nachweis des Styrols benutzt man das gut kristallisierende Styroldibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, das man durch Eintropfenlassen von Brom (17 T.) in eine mit dem doppelten Volumen Äther hergestellte Lösung des Kohlenwasserstoffes (10 T.) erhält[6]). Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Bromid in Kristallen zurück, die nach dem Umkristallisieren aus 80 %igem Alkohol den Smp. 74 bis 74,5° besitzen.

---

[1]) Stobbe, Berl. Berichte **47** (1914), 2701.

[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Brühl, Liebigs Annalen **235** (1886), 13.

[4]) Weger, Ebenda **221** (1883), 69.

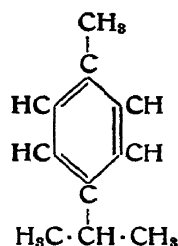
[5]) Nasini u. Bernheimer, Gazz. chim. ital. **15** (1885), 59; Jahresber. d. Chem. **1885**, 314.

[6]) Zincke, Liebigs Annalen **216** (1883), 288.

p-Cymol.

$C_{10}H_{14}$. Mol.-Gew. 134.

Von den als Cymol bezeichneten Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{14}$ sind für die Chemie der ätherischen Öle bloß die m- und p-Verbindung von Bedeutung. Während man m-Cymol nur als Zersetzungs- oder Abbauprodukt (Kelbe, trockne Destillation des Kolophoniums; Wallach, Wasserentziehung aus Fenchon; Baeyer, Abspaltung von Wasserstoff aus Sylvestren) beobachtet hat, ist p-Cymol ein öfter vorkommender Bestandteil ätherischer Öle.

```
        CH3
        |
        C
   HC /   \ CH
     |     ||
   HC \   / CH
        C
        |
   H3C·CH·CH3
```

Es ist bisher in folgenden ätherischen Ölen gefunden worden: im schwedischen und russischen Terpentinöl, im Öl von *Cupressus sempervirens,* im amerikanischen Wurmsamenöl, im Sternanisöl, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Ceylon-Zimtöl, Seychellen-Zimtrindenöl, Cascarillöl, Citronenöl, Weihrauchöl, Pagsainguinöl *(Canarium villosum),* im Öl von *Canarium Cumingii, Agonis flexuosa, Eucalyptus haemastoma,* im Ajowanöl, Corianderöl, Cuminöl, im Öl von *Cicuta virosa,* Seefenchelöl, Angelicawurzelöl, im Öl von *Prostanthera cineolifera,* in den Ölen von *Monarda punctata, M. fistulosa, Satureja hortensis, S. montana, S. thymbra,* im Triester, Smyrnaer und cyprischen Origanumöl, im Öl von *Majorana onites,* im Salbeiöl, in den Ölen von *Thymus vulgaris, Th. serpyllum, Th. capitatus, Th. striatus,* im spanischen Thymianöl, im Öl von *Mosla grosserrata* und *M. japonica.*

Aber ebenso wie das m-Cymol ist p-Cymol auch oft als Umwandlungsprodukt erhalten worden, z. B. aus Pinen, Terpinen, Cuminalkohol, Laurineencampher, Sabinol, Thujon, Carvenon, Dihydrocarvon, Carvon und Citral.

Das als Seifenparfüm Verwendung findende „Thymen“, womit man die Kohlenwasserstoffe des Ajowanöls bezeichnet, besteht, neben einigen Terpenen, in der Hauptsache aus Cymol (s. unter Ajowanöl).

Früher meinte man, daß alle Terpene Hydroderivate des Cymols seien; diese Auffassung ist indessen nicht zutreffend. Erwähnenswert ist, daß einige Verbindungen der Formel $C_{10}H_{16}O$

durch Wasserentziehung in p-Cymol umgewandelt werden können, z. B. Campher und Citral.

Nach einem Patent der Rheinischen Campherfabrik[1]) gewinnt man p-Cymol aus den bei der Campherfabrikation erhaltenen, bei etwa 175° siedenden Abfallterpenen oder aus den bei 175° und bei 160° siedenden Fraktionen von schwedischen und polnischen Terpentinölen (Kienölen) durch Chlorieren. Ferner erhält man Cymol als Nebenprodukt bei der Darstellung von Sulfitcellulose; nach Klason[2]) besteht das am Ende des Prozesses im Kocher erhaltene ätherische Öl zu etwa 95 % aus Cymol. In einer Ausbeute von 10 % wird p-Cymol nach Bert[3]) erhalten, wenn man 1 Mol. Magnesium-Tolylbromid auf eine ätherische Lösung von 1 Mol. Isopropylsulfat wirken läßt.

Cymol ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 175 bis 176°, $d_{15°}$ 0,8602[4]). — Sdp. 175,2 bis 175,9° (752 mm), $d\frac{20°}{4°}$ 0,8551, n_D 1,48456[5]). — Sdp. 173,5 bis 174,5° (763 mm), $d_{15°}$ 0,8595, $d_{20°}$ 0,8588, n_D 1,479[6]).

An einem aus Campher dargestellten Präparat wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. ermittelt: Sdp. 174,5 bis 176° (761 mm.), $d_{15°}$ 0,863, $n_{D15°}$ 1,49015.

K. v. Auwers und Kolligs[7]) sind der Ansicht, daß die physikalischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe von der Darstellungsweise abhängen. Für p-Cymol fanden sie bei jedem nach einer anderen Methode hergestellten Präparat andere Werte, Bert[8]) hält aber sein aus Thymol gewonnenes Cymol für vollkommen rein. Es hatte folgende Kennzahlen: Sdp. 175 bis 176°, $d\frac{20°}{4°}$ 0,857, $n_{D20°}$ 1,4917.

Der reine Kohlenwasserstoff ist optisch inaktiv; durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuregemisch wird er zu p-Toluylsäure und schließlich zu Terephthalsäure oxydiert. Kaliumpermanganat greift ihn nur schwer an; deshalb können mit Cymol gleichsiedende Terpene durch Behandeln mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte entfernt werden. Etwa anwesendes Cineol, das bei derselben Temperatur siedet, kann

---

[1]) D.R.P. 319162 und 319163.
[2]) Berl. Berichte **33** (1900), 2343.
[3]) Compt. rend. **176** (1923), 840.
[4]) Widmann, Berl. Berichte **24** (1891), 452.
[5]) Brühl, Berl. Berichte **25** (1892), 172.
[6]) Wolpian, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **35** (1896), 115.
[7]) Berl. Berichte **55** (1922), 3872.
[8]) Bull. Soc. chim. IV. **37** (1925), 1251.

mit Hilfe der Bromwasserstoffverbindung abgetrennt werden. Zum Nachweis führt man das Cymol mit konzentrierter heißer Kaliumpermanganatlösung in p-Oxyisopropylbenzoesäure (Smp. 155 bis 156°) über, die durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung p-Isopropenylbenzoesäure (Smp. 160 bis 161°) und beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure eine isomere Säure vom Smp. 255 bis 260°, die Isopropenylbenzoesäure, liefert[1]). Zur Darstellung der Oxyisopropylbenzoesäure hat Wallach[2]) folgende Vorschrift gegeben: Je 2 g des möglichst rein dargestellten Kohlenwasserstoffes werden mit einer Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 330 g Wasser auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter häufigem Umschütteln erwärmt; nach beendeter Oxydation wird das Filtrat von den Manganoxyden eingedunstet und der Salzrückstand mit Alkohol ausgekocht. Das in Alkohol lösliche Kaliumsalz wird in wäßriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol umkristallisiert.

Charakteristisch für Cymol ist ferner die Entstehung von Sulfonsäuren beim Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich sowohl 1,2,4- und 1,3,4-Cymolsulfonsäure als auch Disulfonsäure bildet[3]). Die erstgenannte Säure liefert ein Sulfamid vom Smp. 115° und gibt beim Schmelzen mit Alkali Carvacrol; aus der 1,3,4-Cymolsulfonsäure, deren Sulfamid bei 149,9° schmilzt, erhält man bei gleicher Behandlung Thymol[4]).

---

[1]) R. Meyer u. Rosicki, Liebigs Annalen **219** (1883), 282.

[2]) Ebenda **264** (1891), 10.

[3]) Schorger, Journ. ind. eng. Chemistry **10** (1918), 258; Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 59.

[4]) M. Phillips, Journ. Americ. chem. Soc. **46** (1924), 686; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 172.

C. Alicyclische (hydroaromatische) Kohlenwasserstoffe oder Terpene.

Die in den ätherischen Ölen hauptsächlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind alicyclisch. Weitaus die Mehrzahl besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ und gehört der Klasse der Terpene mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome an. Über ihre Entstehung im Organismus der Pflanze ist nichts Sicheres bekannt; vielleicht stehen sie in Beziehung zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ mit offener Kohlenstoffkette, da man aus diesen durch Wasserabspaltung künstlich Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ erzeugen kann, oder sie bilden sich auch aus Kohlenhydraten oder Eiweißstoffen. Bemerkenswert ist, daß der Terpengehalt eines ätherischen Öles um so größer ist, je weniger weit die Pflanze entwickelt war, als sie der Destillation unterworfen wurde.

Die Mehrzahl der bisher bekannt gewordenen Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe findet sich in der Natur fertig gebildet. So sind α- und β-Pinen, Camphen, Limonen, Dipenten, Terpinolen, α- und γ-Terpinen, α- und β-Phellandren, Caren und Sabinen sicher nachgewiesen. Mit Ausnahme des inaktiven Terpinens und Terpinolens kommen diese Kohlenwasserstoffe meist in beiden optisch aktiven Formen vor. Sylvestren scheint nach den neuesten Untersuchungen nicht als solches in ätherischen Ölen vorzukommen, sondern bildet sich erst bei der Isolierung aus diesen.

Die Terpene in reinem Zustande aus Fraktionen der ätherischen Öle abzuscheiden, ist oft nicht möglich, da man häufig mit zu geringen Mengen Material arbeiten muß. Man kann sich darauf beschränken, die zwischen 150 und 180° siedenden Anteile durch wiederholte Destillation über Natrium und möglichst sorgfältige Fraktionierung von sauerstoffhaltigen Körpern zu befreien. Die Terpene lassen sich meistens noch weiter trennen, da die bicyclischen Kohlenwasserstoffe in den Temperaturgrenzen von 150 bis 170°, die monocyclischen von 170 bis 180° sieden. Beide Klassen weisen auch erhebliche Unterschiede in der Molekularrefraktion auf. Nach Ermittlung

der physikalischen Konstanten können jedenfalls schon bestimmte Schlüsse auf die Natur des vorliegenden Kohlenwasserstoffs gezogen werden, die dann die Darstellung von zur Charakterisierung geeigneten Derivaten ermöglichen, die unter den einzelnen Kohlenwasserstoffen näher beschrieben sind.

Mit Diäthyloxoniumsulfat[1]), einem Gemisch der theoretischen Mengen von absolutem Äther und Schwefelsäuremonohydrat, reagieren Terpene in der Weise, daß dabei sowohl Alkohole als auch Kohlenwasserstoffe entstehen.

Die synthetische Darstellung der Terpene sowie der Sesquiterpene ist in Anbetracht des komplizierten Baues der einzelnen Moleküle und der leichten Umwandlung in Isomere mit Schwierigkeiten verknüpft. Einheitliche Körper werden selten erhalten, neben dem Hauptprodukt entsteht häufig noch ein Gemisch von mehreren Isomeren. Die folgende Zusammenstellung über die Synthese oder die künstliche Darstellung der Kohlenwasserstoffe macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, es werden daher auch in jeder Gruppe nur die bekanntesten erwähnt.

I. Abspaltung von Wasser aus Terpen- und Sesquiterpenalkoholen.

α-Terpineol	⟶	Dipenten[2])
γ-Terpineol	⟶	Terpinolen[3])
Terpinenol-4	⟶	Terpinen[4])
Dihydrocarveol	⟶	Limonen, Isolimonen[5]), Terpinen[6])
Borneol, Isoborneol	⟶	Camphen[7])
Fenchylalkohol, Isofenchylalkohol	⟶	Fenchen[8])

[1]) Aschan, Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 5 (1919), No 8; Bericht von Schimmel & Co. 1919, 130.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 265; 275 (1893), 104; 291 (1896), 361.

[3]) Wallach, ebenda 368 (1909), 10.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 120.

[5]) Tschugaeff, Berl. Berichte 33 (1900), 735.

[6]) Wallach, ebenda 24 (1891), 3984; Liebigs Annalen 275 (1893), 113.

[7]) Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 233. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 8.

[8]) Wallach, Liebigs Annalen 284 (1895), 331. — Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chem. II. 61 (1900), 298. — Tschugaeff, Chem. Ztg. 24 (1900), 542.

Pinocampheol ⟶ α-Pinen [1])
Cedrol ⟶ Cedren [2])
Maalialkohol ⟶ Maalisesquiterpen [3])
Caryophyllenalkohol ⟶ Cloven [4]).

II. Abspaltung von Wasser aus Ketonen.

Campher ⟶ p-Cymol [5])
Fenchon ⟶ m-Cymol [6]).

III. Abspaltung von Ammoniak aus Basen.

Carvenylamin ⟶ Terpinen [7])
Thujylamin ⟶ Thujen [8])
Carylamin ⟶ Carvestren [9])
Phellandrendiamin ⟶ p-Cymol [10]).

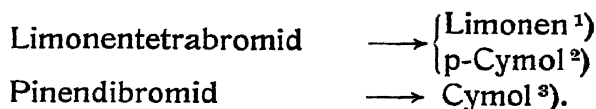
IV. Abspaltung von Halogenwasserstoffen.

Dipentendichlorhydrat ⟶ Dipenten [11])
Terpinendichlorhydrat ⟶ Terpinen [12])
Sylvestrendichlorhydrat ⟶ Sylvestren [13])
Bornylchlorid ⟶ Camphen [14])
Monochlorcarvenen ⟶ Terpinen [15])
Cadinendichlorhydrat ⟶ Cadinen [16])

---

[1]) Tschugaeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30** (1908), 1324. — Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 136.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 20.
[3]) Ebenda Oktober **1908**, 79.
[4]) Wallach, Liebigs Annalen **271** (1892), 294.
[5]) Fittica, ebenda **172** (1874), 307.
[6]) Wallach, ebenda **275** (1893), 157; **284** (1895), 324.
[7]) Harries u. Majima, Berl. Berichte **41** (1908), 2516.
[8]) Wallach, Liebigs Annalen **272** (1893), 111; **286** (1895), 99.
[9]) Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 3486. — Baeyer u. Villiger, ebenda **31** (1898), 1402; vgl. Semmler, ebenda **34** (1901), 717.
[10]) Wallach, ebenda **324** (1902), 276.
[11]) Wallach, Terpene u. Campher. 2. Aufl. Leipzig 1914, S. 88.
[12]) Wallach, Liebigs Annalen **350** (1906), 148.
[13]) Wallach, ebenda **230** (1885), 243, 270.
[14]) Wallach, ebenda **230** (1885), 233.
[15]) Semmler, Berl. Berichte **41** (1908), 4474; **42** (1909), 522.
[16]) Wallach, Liebigs Annalen **238** (1887), 84; **271** (1892), 297.

Limonentetrabromid ⟶ {Limonen[1], p-Cymol[2]}

Pinendibromid ⟶ Cymol[3].

V. Abspaltung von Kohlendioxyd aus Säuren.

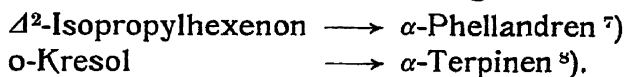
Nopinolessigsäure ⟶ α-Pinen[4], β-Pinen, Fenchen

Säure aus Sabinaketon und Bromessigester ⟶ β-Terpinen[5])

Bromcamphancarbonsäure ⟶ Bornylen[6].

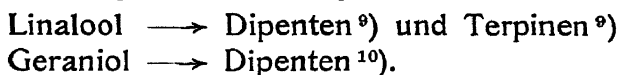
VI. Synthese mit Hilfe der Grignard-Reaktion.

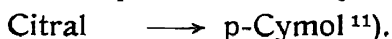
Δ^2-Isopropylhexenon ⟶ α-Phellandren[7]

o-Kresol ⟶ α-Terpinen[8].

VII. Ringschließung unter Wasserabspaltung.

a) Aus aliphatischen Terpenalkoholen:

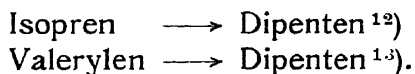
Linalool ⟶ Dipenten[9] und Terpinen[9]

Geraniol ⟶ Dipenten[10].

b) Aus aliphatischen Terpenaldehyden:

Citral ⟶ p-Cymol[11].

VIII. Polymerisation von Kohlenwasserstoffen.

Isopren ⟶ Dipenten[12]

Valerylen ⟶ Dipenten[13].

---

1) Godlewsky u. Roshanowitsch, Journ. russ. phys.-chem. Ges 31 (1899), 209.

2) Wallach, Liebigs Annalen 264 (1891), 21.

3) Wallach, ebenda 264 (1891), 9.

4) Wallach, ebenda 363 (1908), 1; 368 (1909), 1.

5) Wallach, ebenda 357 (1907), 68; 362 (1908), 285.

6) Bredt, ebenda 366 (1909), 46.

7) Wallach, ebenda 359 (1908), 283.

8) Auwers u. v. d. Heyden, Berl. Berichte 42 (1909), 2404.

9) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 601.

10) Bertram u. Gildemeister, ebenda II. 49 (1894), 194. — Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 28 (1895), 2137.

11) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2134.

12) Tilden, Journ. chem. Soc. 45 (1884), 410. — Bouchardat, Compt. rend. 80 (1875), 1446; 87 (1878), 654; 89 (1879), 361, 1117.

13) Bouchardat, Bull. Soc. chim. II. 33 (1880), 24.

IX. Totalsynthesen.

Neben den von Wallach[1]) aus Ketonen mit Hilfe des Bromessigesters und seiner Homologen ausgeführten Synthesen seien besonders noch erwähnt diejenige des $\Delta^{2,4}$-Menthadiens aus der Succinylbernsteinsäure von v. Baeyer[2]), die des Dipentens[3]) und Carvestrens[4]) von Perkin jun. und die Synthesen Komppas in der Campherreihe[5]).

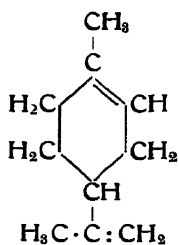
Terpene bzw. terpenartige Substanzen sollen in einer Reihe von Rohpetroleumölen nachgewiesen sein, so im galizischen, im russischen u. a. Auf Grund neuerer Untersuchungen kommt aber Tausz[6]) zu der Ansicht, daß im Gegensatz zu den vielen Literaturangaben in den Roherdölen einfache Terpene und terpenartige Kohlenwasserstoffe nicht vorkommen.

a) Monocyclische Terpene.

Limonen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Limonen ist ein sehr verbreitetes Terpen; es findet sich in den ätherischen Ölen außer in der rechts- und linksdrehenden auch in der racemischen Modifikation, die Dipenten genannt und gewöhnlich als besonderer Kohlenwasserstoff aufgeführt wird.

CH_3
C
H_2C CH
H_2C CH_2
CH
$H_3C \cdot C : CH_2$

d-Limonen ist enthalten im Öl von *Dacrydium Franklini, Agathis alba,* im Öl der Zapfen von *Taxodium distichum,* im Öl der Blätter von *Athrotaxis selaginoides, Callitris verrucosa, C. glauca, C. arenosa, C. calcarata, C. Drummondii, C. Muelleri, C. Macleayana,* im Öl der Nadeln und Zweige von *Libocedrus decurrens,* im virginischen Cedernblätteröl, Gingergrasöl, im Öl

---

[1]) Wallach, Terpene u. Campher. 2. Aufl. Leipzig 1914, S. 157.
[2]) Berl. Berichte 26 (1893), 232.
[3]) Journ. chem. Soc. 85 (1904), 654.
[4]) Ebenda 91 (1907), 480.
[5]) Liebigs Annalen 368 (1909), 110; 370 (1909), 209.
[6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 32 (1919), I. 233.

von *Cymbopogon sennaarensis,* Campheröl, Kuromojiöl, im falschen Campherholzöl von *Hernandia peltata,* im Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum,* im japanischen Pfefferöl, Buccoblätteröl, Pompelmusöl, Pomeranzenschalen-, Citronen-, Bergamott-, Mandarinenöl, italienischen und westindischen Limettöl, Neroli- und Petitgrainöl, Cedroöl, Elemiöl, im Öl von *Rhus cotinus, Melaleuca ericifolia,* Sellerieöl, Kümmelöl, im Öl von *Sium latifolium,* Fenchelöl, Meisterwurzöl, Dillöl, im Öl aus dem Kraut von *Lophanthus rugosus, Nepeta japonica, Monarda punctata, Ocimum viride* und im Erigeronöl.

l-Limonen ist gefunden worden im Edeltannenzapfen- und -nadelöl, im Terpentinöl von *Abies excelsa, A. pindrow,* im Douglasfichtennadelöl, im Oregonbalsamöl aus dem Kernholz, im finnländischen (?) und russischen Terpentinöl, Terpentinöl von *Pinus ponderosa, P. pinea, P. monophylla, P. serotina,* im Öl der Nadeln und jungen Triebe von *Pinus excelsa, P. Sabiniana,* im Öl von *Callitris verrucosa, C. arenosa, C. intratropica, C. gracilis, C. calcarata, C. rhomboidea, C. tasmanica, C. Muelleri, Cymbopogon coloratus, C. caesius, C. nervatus,* im amerikanischen Wurmsamenöl, Sternanisöl, im Öl von *Monodora myristica,* im Seychellen-Zimtrindenöl, im Öl von *Eucalyptus Staigeriana,* im Verbenaöl, im Öl von *Bystropogon origanifolius,* im amerikanischen und japanischen Pfefferminzöl, amerikanischen und russischen Krauseminzöl, amerikanischen Poleiöl, im Öl von *Mentha canadensis, Calamintha umbrosa, Perilla nankinensis, Tagetes glandulifera* und im Goldrutenöl.

Limonen von nicht bekannter Drehungsrichtung ist nachgewiesen worden im Öl der Blätter von *Pherosphaera Fitzgeraldi* (?), im Douglasfichtennadelöl, im Holzterpentinöl von *Pinus ponderosa, P. ponderosa scopulorum, P. monophylla, Callitris oblonga* (?), *C. robusta,* im Blätteröl von *Alpinia nutans,* in einem Fagaraöl, im Rautenöl, Öl von *Citrus reticulata,* Myrrhenöl, *Boswellia*-Terpentinöl, im Öl von *Melaleuca pauciflora* (?), *Eucalyptus megacarpa, Monarda fistulosa, Ocimum pilosum, Callistemon lanceolatus* und *C. viminalis.*

Auch auf synthetischem Wege ist Limonen wiederholt dargestellt worden.

Man kann d-Limonen in ziemlicher Reinheit durch fraktionierte Destillation von Pomeranzenschalen- oder Kümmelöl,

l-Limonen in gleicher Weise aus Edeltannenzapfenöl darstellen. Der sorgfältigst gereinigte Kohlenwasserstoff besitzt angenehm citronenartigen Geruch. Die physikalischen Konstanten sind etwa folgende: Sdp. 175 bis 176°, d_{15° 0,850, n_{D20° 1,475.

Für l-Limonen aus Fichtennadelöl fand Wallach: Sdp. 175 bis 176°, d_{20° 0,846, n_{D20° 1,47459[1]).

Das Drehungsvermögen ist sehr hoch, wechselt aber mit der Darstellung; als höchste Ablenkung für den natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoff wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. für ein im Vakuum fraktioniertes d-Limonen aus Kümmelöl $[\alpha]_D$ + 123° 40′ beobachtet; ein von Godlewski und Roshanowitsch[2]) dargestelltes synthetisches Limonen zeigte $[\alpha]_D$ +125°36′. Über das Tetrabromid gereinigtes d-Limonen hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,8497, α_D + 104° 4′, $[\alpha]_D$ + 122° 28′, n_{D20° 1,47446. Für l-Limonen aus Fichtennadelöl hat Wallach[3]) $[\alpha]_D$ — 105° (in Alkohol- oder Chloroformlösung) angegeben; an l-Limonen aus Tannenzapfenöl wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Kennzahlen beobachtet: Sdp. 176,5°, d_{15° 0,8472, α_D — 101° 10′, $[\alpha]_D$ — 119,41°, n_{D20° 1,47303.

v. Braun und Lemke[4]) erhielten aus den in Äther gelösten Tetrabromiden mit Magnesium und etwas Jod nach der üblichen Reinigung folgende Präparate: d-Limonen $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,8411, $[\alpha]_{D20^\circ}$ + 126° 8,4′ und l-Limonen $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,8422, $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 122° 6′, wovon ersteres als absolut reiner, einheitlicher Kohlenwasserstoff angesehen werden kann[5]).

Die beiden Limonene verhalten sich chemisch vollkommen gleich, sie geben dieselben, sich nur durch die Drehungsrichtung unterscheidenden Derivate; durch Mischen von d- und l-Limonen entsteht Dipenten, das sich auch bildet, wenn die optisch aktiven Limonene auf höhere Temperatur erhitzt oder mit Säuren behandelt

---

1) Liebigs Annalen **246** (1888), 222.

2) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31** (1899), 209; Chem. Zentralbl. **1899**, I. 1241.

3) Liebigs Annalen **246** (1888), 222; Wallach u. Conrady, ebenda **252** (1889), 145.

4) Berl. Berichte **56** (1923), 1562.

5) Escourrou [Chimie et Industrie **14** (1925), 519; Chem. Zentralbl. **1926**, I. 823] meint auf Grund von Beobachtungen, die er bei der Reduktion und Oxydation von Limonen aus Pomeranzenöl machte, daß die Drehung eines reinen Limonens mehr als 130° betragen müsse.

werden. Säuren bewirken in der Kälte oft Wasseranlagerung unter Bildung von Terpineol und Terpinhydrat, warme Säuren spalten aber aus diesen Produkten beim Erwärmen wieder Wasser ab unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt Limonen in Cymol. In völlig trocknem Zustande absorbiert Limonen ein Molekül Halogenwasserstoff unter Bildung von Limonenmonochlorhydrat, das bei der Behandlung mit Natriumacetat aktives α-Terpineol liefert[1]; nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit findet Addition zweier Moleküle Halogenwasserstoff statt, und es entstehen dabei die auf S. 323 beschriebenen Derivate des Dipentens.

Limonen nimmt 4 Atome Brom auf und bildet damit das bei 104 bis 105° schmelzende, optisch aktive Limonentetrabromid (s. S. 320). Durch Addition von Nitrosylchlorid entstehen jeweils zwei physikalisch isomere (α- und β-) Nitrosochloride[2], die in ähnlicher Weise wie Pinennitrosochlorid dargestellt und durch Chloroform, in dem sie verschieden löslich sind, getrennt werden können. Die Nitrosochloride verhalten sich chemisch vollkommen gleich, sie gehen beide durch Salzsäureentziehung mit alkoholischem Alkali in das bei 72° schmelzende Carvoxim über und liefern bei der Umsetzung mit Basen dieselben (zwei Reihen) Nitrolamine[3], von denen zu erwähnen sind das α- und β-Nitrolpiperidin, Smp. 94° und 110°, das α- und β-Anilid, Smp. 112° und 153°, und das α-Nitrolbenzylamin vom Smp. 93°. Auch das oben genannte Limonenmonochlorhydrat liefert ein Nitrosat.

Durch verdünnte Permanganatlösung wird Limonen in den gesättigten vieratomigen Alkohol Limonetrit (Smp. 191,5 bis 192°) übergeführt[4]; die sonstigen, bei Oxydationen von Limonen entstehenden Produkte bieten wenig Charakteristisches.

Bei der Autoxydation des Limonens wird nach Blumann und Zeitschel[5] nicht die Doppelbindung, sondern eine benachbarte Methylengruppe angegriffen unter Bildung von Carveol und Carvon.

---

[1] Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 2190. — Wallach, Liebigs Annalen **350** (1906), 154.

[2] Wallach, Liebigs Annalen **252** (1889), 109.

[3] Wallach, ebenda **270** (1892), 172.

[4] Wagner, Berl. Berichte **23** (1890), 2315.

[5] Berl. Berichte **46** (1913), 1178.

Ipatiew[1]) erhielt bei der Reduktion von Limonen durch Einleiten von Wasserstoff unter Druck bei Gegenwart von Kupferoxyd oder reduziertem Kupfer schließlich Menthan, $C_{10}H_{20}$. Beim Schütteln mit Platinmohr in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht nach Vavon[2]) Dihydrolimonen = d-Carvomenthen, $C_{10}H_{18}$.

Zelinsky[3]) leitete d-Limonen im schwachen Kohlensäurestrom über Palladiumasbest bei einer Temperatur von 180 bis 185°. Das gewonnene Produkt, dessen elementare Zusammensetzung dieselbe wie die des Limonens war, bestand zu etwa $^2/_3$ aus p-Cymol und zu $^1/_3$ aus Menthan.

Die bei der Kontaktwirkung des Palladiums aus zwei Molekülen Limonen abgespaltenen Wasserstoffatome reduzierten mithin die ungesättigte Bindung nicht im Kern der dritten Molekel, sondern auch in deren Seitenkette.

Das am bequemsten zur Identifizierung zu verwendende Derivat des Limonens ist das Tetrabromid; um es darzustellen, verdünnt man nach Wallachs Angabe[4]) die auf Limonen zu prüfende, möglichst reine Fraktion mit etwa dem vierfachen Volumen Eisessig und setzt der gut gekühlten Lösung so lange tropfenweise Brom hinzu, wie dieses unter Entfärbung aufgenommen wird; die sich nach längerem Stehen ausscheidenden Kristalle werden abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Sie sind im Gegensatz zu denen des Dipententetrabromids meist glattflächig, weich und biegsam[5]). Der Schmelzpunkt des reinen Tetrabromids liegt bei 104,5°, die spezifische Drehung in Chloroformlösung beträgt + 73,27 und — 73,45°.

Zu berücksichtigen ist bei der Darstellung des Tetrabromids, daß es nicht auf Anwendung absolut wasserfreier Reagenzien ankommt, diese geben vielmehr zur Bildung eines nicht kristallisierenden Tetrabromids Veranlassung; trotzdem ist das kristallisierte Produkt als das normale Bromid anzusehen[6]). Alkohol und Äther als Verdünnungsmittel anzuwenden, wird von Wallach widerraten, da sie die Entstehung flüssiger Nebenprodukte ver-

---

[1]) Berl. Berichte **43** (1910), 3546.
[2]) Compt. rend. **152** (1911), 1675.
[3]) Berl. Berichte **57** (1924), 2058.
[4]) Liebigs Annalen **239** (1887), 3.
[5]) Wallach, Liebigs Annalen **227** (1885), 279.
[6]) Wallach, ebenda **264** (1891), 14.

anlassen; der gleiche Übelstand tritt auch ein, wenn die Terpenfraktionen wenig einheitlich sind.

Kleine Abänderungen in der Darstellungsweise sind von verschiedenen Seiten empfohlen worden. Baeyer und Villiger[1]) benutzen als Verdünnungsmittel ein Gemisch von 1 Vol. Amylalkohol und 2 Vol. Äther und tropfen das Brom unter Abkühlen ein; in dem Maße, wie der Äther verdunstet, soll sich alsdann das Tetrabromid abscheiden.

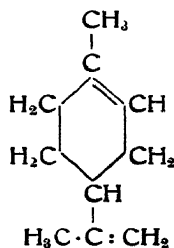
Power und Kleber[2]) lassen die auf Limonen zu prüfende Fraktion so lange in ein abgekühltes Gemisch von Eisessig und Brom eintropfen, bis ein nur noch geringer Überschuß an Brom vorhanden ist, entfärben dann mit wäßriger Lösung von schwefliger Säure und fällen das Bromid mit Wasser; sie wollen auf diese Weise die bei der sonst üblichen Bromierungsart stets zu beobachtende Bildung von Bromwasserstoff vermeiden und verhindern, daß nichtkristallisierende Bromide aus isomeren Terpenen gebildet werden.

Eine Vereinigung beider Methoden ist schließlich von Godlewsky[3]) empfohlen worden, der vorschreibt, die Lösung des Terpens in einer Mischung gleicher Gewichtsteile Amylalkohol und Äther in ätherische Bromlösung, die während der Dauer der Reaktion mit Eiswasser zu kühlen ist, eintropfen zu lassen.

Dipenten.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

In der Natur ist die optisch inaktive Modifikation des Limonens, das Dipenten, oft, aber nicht so häufig wie Limonen, beobachtet worden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß nachgewiesenes Dipenten sich infolge der Darstellungsweise oder durch langes Erhitzen der Öle beim Fraktionieren aus ursprünglich vorhandenem Pinen oder Limonen gebildet haben kann. Dipenten ist in folgenden Ölen aufgefunden worden: Im Öl von *Pherosphaera Fitzgeraldi* (?), im Kopalöl von *Agathis alba* (?), im Rottannennadelöl, im Rindenöl von *Abies concolor*, im Öl von *Abies excelsa* und *A. pindrow* (?), im Öl des Terpentins verschiedener Pinusarten, im Kienöl, im Kiefernholz, im Kiefernterpentinöl, im schwedischen und russischen Terpentinöl, im sibirischen

CH_3
C
H_2C CH
H_2C CH_2
CH
$H_3C \cdot C : CH_2$

[1]) Berl. Berichte 27 (1894), 448.

[2]) Pharm. Rundschau (New York) 12 (1894), 160; Arch. der Pharm. 232 (1894), 646.

[3]) Chem. Ztg. 22 (1898), 827.

Fichtennadelöl, im Nadelöl von *Pinus heterophylla, P. Lambertiana, P. contorta,* im Nadel- und Zapfenöl von *P. palustris, P. ponderosa,* im Terpentinöl von *P. longifolia,* im Öl von *Cryptomeria japonica, Callitris verrucosa, C. glauca, C. arenosa, C. intratropica, C. calcarata, C. rhomboidea* (?), *C. robusta* (?), *C. tasmanica, C. Drummondii, C. Macleayana* (?), *Libocedrus decurrens, Cupressus torulosa,* im Holzöl von *Chamaecyparis Lawsoniana,* im Palmarosaöl, Lemongrasöl, Citronellöl, Gingergrasöl, im Öl von *Cymbopogon caesius, Kaempferia ethelae, Amomis jamaicensis,* Cardamomenöl, Cubebenöl, Pfefferöl, Gagelöl, Sternanisöl, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Kuromojiöl, Zimtblätter- und -wurzelöl, Campheröl, Campherblätteröl, Massoirindenöl, Apopinöl, im Kohobationsöl des Cayenne-Linaloeöls, im Öl von *Liquidambar formosana,* in den Produkten der trocknen Destillation des Holzgummis „Guttin“ von *Guajacum officinale,* im japanischen Pfefferöl, im Öl von *Fagara xanthoxyloides,* Wartaraöl, Buccoblätteröl, Bergamottöl, Limettblätteröl, Neroliöl, Chinottoöl (?), Pompelmusöl, Myrrhenöl, Weihrauchöl, *Boswellia*-Terpentinöl, Elemiöl, Öl von *Canarium villosum,* Borneocampheröl, Myrtenöl, Öl von *Melaleuca ericifolia, M. pauciflora* (?), *M. erubescens, M. hypericifolia, Callistemon lanceolatus, C. viminalis, Eucalyptus megacarpa,* Corianderöl, Cuminöl, Ajowanöl, Fenchelöl, Seefenchelöl, Meisterwurzöl, Öl von *Pycnanthemum lanceolatum* (?), *Satureja montana, S. thymbra, Origanum vulgare* var. *viride, Thymus capitatus,* im amerikanischen Poleiöl, im Öl von *Ocimum viride* (?), im Kessowurzelöl, Goldrutenöl, im Öl von *Euthamia caroliniana, Artemisia glutinosa* (?), im Shô-Gyūöl und Yu-Juöl.

Abgesehen von seiner Bildung aus gleichen Teilen d- und l-Limonen wird es synthetisch durch Polymerisation des ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes Isopren, C_5H_8, sowie neben Terpinen durch Wasserentziehung aus den aliphatischen Alkoholen Linalool und Geraniol erhalten; es entsteht aber auch durch Isomerisierung anderer Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, z. B. Pinen, Limonen, Phellandren, sowie aus sauerstoffhaltigen Verbindungen durch verschiedene Umwandlungen, so z. B. aus Cineol, Terpineol und Terpinhydrat. Auch wurde Dipenten neben Cineol und Limonen bei der Umsetzung des Fenchylamins mit salpetriger Säure erhalten.

Das relativ reinste Dipenten erhält man bei der trocknen Destillation des Kautschuks; nach Beseitigung des isoprenhaltigen Vorlaufes wird die von 172 bis 178° siedende Fraktion mehrmals einer sorgfältigen fraktionierten Destillation über Natrium unterworfen. Dabei kann etwa mit anwesendes, gleichsiedendes Cineol an der starken Erhöhung des spezifischen Gewichts erkannt werden. Ein weniger reines Präparat entsteht aus Dipentendichlorhydrat durch Salzsäureabspaltung mit Anilin oder Natriumacetat und Eisessig[1]) oder aus kristallisiertem Terpineol durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat[2]).

Von Limonen unterscheidet sich Dipenten in seinen physikalischen Eigenschaften nur durch die optische Inaktivität; der Siedepunkt ganz reinen Dipentens ist wohl derselbe wie der des Limonens, doch hat man beim Aufsuchen des Dipentens in Kohlenwasserstoffgemischen die etwas höher als Limonen siedenden Fraktionen zu berücksichtigen[3]). Spezifisches Gewicht und Brechungsexponent stimmen mit den für Limonen ermittelten Daten völlig überein. Für Dipenten aus Kautschuk ist im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden worden:

Sdp. 175 bis 176°, d_{20° 0,844, n_{D20° 1,47194.

Dipenten ist verhältnismäßig beständig, denn durch Erhitzen geht es nicht in einen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ über, sondern liefert Polymere; dagegen wandelt alkoholische Schwefelsäure es beim Erwärmen in Terpinen um. Seine Derivate sind inaktiv und können sowohl aus Dipenten selbst, als auch durch Vereinigung äquivalenter Mengen der entsprechenden optisch aktiven Verbindungen des Limonens erhalten werden; sie weisen gegen die der aktiven Limonene einige kleine Unterschiede auf, namentlich in ihren Schmelzpunkten. Gegen Halogenwasserstoff, Brom und Nitrosylchlorid verhält sich Dipenten wie die aktiven Limonene; die mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff entstehenden festen Additionsprodukte existieren in zwei verschiedenen Formen, der cis- und trans-Modifikation[4]), von denen

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 239 (1887), 3; 245 (1888), 196. Vgl. dazu Tilden und Williamson, Journ. chem. Soc. 63 (1893), 294.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 109.

[3]) Wallach, ebenda 286 (1895), 138; Berl. Berichte 40 (1907), 600.

[4]) Baeyer, Berl. Berichte 26 (1893), 2861.

die niedriger schmelzende und leichter lösliche als cis-Form bezeichnet wird. Die höher schmelzende trans-Form ist die beständigere, sie bildet sich stets, wenn die Reaktion unter Erwärmung verläuft; in der Kälte entstehen meist beide Formen zugleich. Da man gewöhnlich die trans-Form erhält, so beziehen sich die folgenden Angaben nur auf diese Verbindungen. Dipentendichlor-, -dibrom- und -dijodhydrat entstehen sowohl aus Limonen wie Dipenten, wenn die abgekühlten Lösungen dieser Kohlenwasserstoffe in Äther, Eisessig usw. mit den betreffenden Halogenwasserstoffen gesättigt werden; beim Verdunsten des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser scheiden sich die Verbindungen als bald kristallisierende Öle ab. Da Terpinen analoge Verbindungen liefert, so können die entstandenen Dihalogenhydrate sich gegenseitig am Kristallisieren hindern, da Gemische von ihnen oft ganz bedeutende Schmelzpunktsdepressionen verursachen. Eine Trennung der Dipenten- und Terpinendihalogenhydrate kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Beständigkeit gegen verdünntes Alkali ausgeführt werden[1]).

Das Dipentendichlorhydrat schmilzt bei 50°; es kann aus seiner alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser kristallisiert erhalten werden; das Dibromhydrat bildet rhombische, atlasglänzende Tafeln und hat den Smp. 64°, das Dijodhydrat kristallisiert in verschiedenen Formen und schmilzt bei 77 bis 81°. Aus allen diesen Verbindungen läßt sich durch Entziehung von Halogenwasserstoff Dipenten regenerieren; durch Schütteln der Halogenderivate mit verdünntem Alkali entstehen α-Terpineol und Terpinhydrat.

Die Nitrosylchloridverbindung ist, wie beim Limonen, so auch beim Dipenten in zwei physikalisch isomeren Modifikationen (α und β) bekannt, die löslicher sind als die der aktiven Komponenten, und die beide beim Abspalten von Salzsäure mit alkoholischem Kali inaktives Carvoxim vom Smp. 93° liefern; bei der Umsetzung mit Basen entstehen aus den Nitrosochloriden je zwei Nitrolamine, von denen die Nitrolpiperidine bei 154 und 152°, die Anilide bei 125 und 149° und das besonders charakteristische α-Nitrolbenzylamin bei 110° schmelzen. Auch ein Nitrosat des

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 350 (1906), 160.

Dipentens und des aus diesem, wie bei Limonen angegeben, erhältlichen Monochlorhydrats ist bekannt[1]).

Die zum Nachweis des Dipentens gewöhnlich benutzte Verbindung ist das Tetrabromid[2]), dessen Darstellung aus Dipenten in der gleichen Weise erfolgt, wie es für Limonentetrabromid beschrieben wurde; es bildet sich auch, wenn konzentrierte Lösungen gleicher Gewichtsmengen d- und l-Limonentetrabromid gemischt werden[3]). Die Kristalle unterscheiden sich durch ihren Habitus — Dipententetrabromid ist im Gegensatz zum Limonentetrabromid stets in der Vertikalzone schilfartig gestreift und auffallend spröde —, die Schwerlöslichkeit und den höheren Schmelzpunkt — 124 bis 125° — wesentlich von denen der Limonenverbindung. Zur Identifizierung eignet sich das oben erwähnte Nitrosochlorid mit dem zugehörigen Nitrolbenzylamin, die Überführung des Nitrosochlorids in Carvoxim, sowie das S. 324 beschriebene Dichlorhydrat.

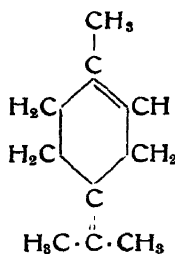
Wenn Gemenge von Limonen und Dipenten vorliegen, was häufiger der Fall sein dürfte, so ist zu beachten, daß sich die Dipentenderivate im allgemeinen zuerst abscheiden.

Terpinolen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

CH₃
C
H₂C CH
H₂C CH₂
C
H₃C·C·CH₃

Dieses Terpen ist bisher nur auf synthetischem Wege erhalten worden, doch will Clover[4]) es in einem Manila-Elemiöl aufgefunden haben, wobei er eine allmähliche Umwandlung in Dipenten beobachtete. Auch ist seine Anwesenheit im Corianderöl wahrscheinlich gemacht[5]). Nach Escourrou[6]) ist Terpinolen im Pomeranzenöl enthalten. Er schließt dies aus dem Verhalten eines aus süßem Pomeranzenöl gewonnenen Limonens bei der Hydrierung und Ozonisierung.

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **245** (1888), 258.
[2]) Wallach, ebenda **227** (1885), 278.
[3]) Wallach, ebenda **246** (1888), 226.
[4]) Philippine Journ. of Sc. **2** (1907), A. 17.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 33.
[6]) Chimie et Industrie **14** (1925), 519; Chem. Zentralbl. **1926**, I. 519.

Der Siedepunkt des Terpinolens liegt bei etwa 185 bis 187°. Als charakteristische Derivate sind anzuführen das bei 116° schmelzende Tetrabromid und das Dibromid vom Smp. 69 bis 70°. Mit Halogenwasserstoff entstehen aus Terpinolen die entsprechenden Dipentenderivate. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man den bei 148 bis 150° schmelzenden Terpinolen-erythrit, $C_{10}H_{16}(OH)_4 + H_2O$.

Terpinolen bildet sich nach A. Mailhe[1]), wenn man Terpin im Glasrohr bei 310 bis 320° über Aluminium leitet. Es lieferte, bei 500 bis 550° über Kupfer geleitet, eine aus Benzol, Cyclohexan, Toluol, Methylcyclohexan, m-Xylol und m-Cymol bestehende Flüssigkeit und ein Gas, das 27 % Alkylene, 15 % Paraffine, 18 % Methan und 40 % Wasserstoff enthielt.

Sylvestren.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

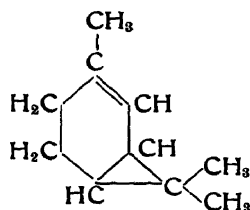
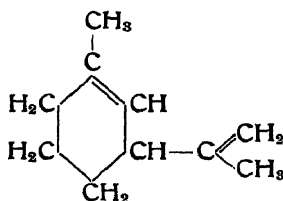
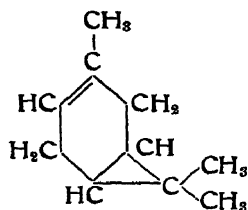
Δ^3-Caren.

CH_3
C
HC CH$_2$
H_2C CH
HC C CH_3 CH_3

i-Sylvestren (= Carvestren).

CH_3
C
H_2C CH
H_2C CH—C CH_2 CH_3
CH_2

Δ^4-Caren.

CH_3
C
H_2C CH
H_2C CH
HC C CH_3 CH_3

Sylvestren, Δ^3- und Δ^4-Caren stehen in naher Beziehung zueinander. Wie Rao und Simonsen[2]) gefunden haben, kommt Sylvestren, das bisher als Bestandteil zahlreicher ätherischer Öle angesehen wurde, als solches nicht in der Natur vor, es bildet sich vielmehr erst bei der Isolierung aus den ätherischen Ölen. Durch Einleiten von trockner Salzsäure in Caren oder carenhaltige Fraktionen entsteht nämlich Sylvestrendihydrochlorid, und auf diese Weise hatte man bisher aus der Bildung dieser bei 72° schmelzenden Verbindung auf die Anwesenheit von Sylvestren geschlossen. Die früheren Sylvestrenfunde müssen daher, soweit dies noch nicht geschehen ist, nachgeprüft werden.

---

[1]) Journ. Usines Gaz 47 (1923), 370; Journ. chem. Soc. 126 (1924), I. 865.
[2]) Journ. chem. Soc. 127 (1925), 2494; 117 (1920), 570.

d-Δ^3-Caren kommt vor im indischen Terpentinöl von *Pinus longifolia* und *P. Merkusii* und in den Nadelölen von *Pinus silvestris* und *P. pumilio.*

Δ^4-Caren ist im Öl von *Andropogon iwarancusa* nachgewiesen worden[1].

d-Sylvestren hatte man seinerzeit mit Hilfe der Salzsäureverbindung festgestellt im schwedischen und finnischen Kienöl, im schwedischen und finnischen Terpentinöl, in verschiedenen Kiefernadelölen im Öl der Zweige und Nadeln von *Libocedrus decurrens* und im Cypressenöl, i-Sylvestren im russischen Terpentinöl von *Pinus silvestris,* l-Sylvestren im Öl von *Dacryodes hexandra,* Sylvestren von nicht bestimmter Drehung im Wacholderrindenöl und im Abfallöl von der Herstellung der Sulfitzellulose (?).

d-Δ^3-Caren ist ein farbloses Öl von charakteristischem, süßlichem Geruch[2]. Sdp. 168 bis 169° (705 mm); $d_{30°}^{30°}$ 0,8586; α_D + 7,69°; $n_{D30°}$ 1,469. Im Gegensatz zu Sylvestren wird es von Chromsäuregemisch nicht angegriffen. Es bildet weder ein festes Nitrosochlorid noch ein Nitrosit, wohl aber ein kristallisiertes Nitrosat, das sich bei 147,5° zersetzt. Mit trocknem Chlorwasserstoff behandelt, bildet Caren Sylvestrendichlorhydrat, mit wäßriger Salzsäure Dipentendichlorhydrat. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der von Baeyer und Ipatiew[3] zur Gewinnung von Caronsäure angewandten Darstellungsweise wurde schließlich trans-Caronsäure erhalten.

α-Δ^4-Caren hat nach Simmonsen[4] folgende Eigenschaften: Sdp. 165,5 bis 167° (707 mm), $d_{30°}^{30°}$ 0,8552, $[\alpha]_{30°}$ + 62,2°, $n_{D30°}$ 1,1,474.

Sylvestren wird in ziemlich reinem Zustand erhalten, wenn man aus einer carenhaltigen Fraktion das Dichlorhydrat darstellt und dieses durch Kochen mit Anilin[5], Diäthylanilin[6] oder mit Natriumacetat und Eisessig[7] zerlegt.

---

[1] Anmerkung während der Korrektur: d-Δ^3- und d-Δ^4-Caren kommen im deutschen Kieferwurzelöl, d-Δ^3-Caren auch im Terpentinöl aus deutschem Scharrharz und im deutschen Balsamterpentinöl vor. Semmler und v. Schiller, Berl. Berichte **60** (1927), 1591.

[2] Siehe Note 2 auf S. 326.

[3] Berl. Berichte **29** (1896), 2796.

[4] Journ. chem. Soc. **121** (1922), 2292.

[5] Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 243.

[6] Haworth u. Perkin, Journ. chem. Soc. **104** (1913), 2234.

[7] Wallach, Liebigs Annalen **239** (1887), 25; **245** (1888), 197.

Man sättigt die mit dem gleichen Volum trocknem Äther verdünnte Fraktion mit ganz trocknem Chlorwasserstoff, destilliert nach etwa zweitägigem Stehen den Äther ab und bringt den Rückstand durch starke Abkühlung zum Kristallisieren. Der Kristallbrei wird auf porösen Tonplatten von öligen Beimengungen befreit und das zunächst aus dem gleichen Gewicht Alkohol umkristallisierte Hydrochlorid durch fraktionierte Krystallisation aus Äther, in dem es schwerer löslich ist als die entsprechende Dipentenverbindung, gereinigt; der Schmelzpunkt des reinen Dichlorhydrats liegt bei 72°[1]).

Zu beachten ist, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dipenten oder solchen Terpenen, die bei der Einwirkung von Salzsäure in Dipentendichlorhydrat übergehen, Gemische von Chlorhydraten erhalten werden, deren Schmelzpunkt um so niedriger liegt, je größer der Gehalt an Dipentendichlorhydrat ist.

Der auf die oben erwähnte Weise aus dem Chlorhydrat abgeschiedene Kohlenwasserstoff ähnelt in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr dem Limonen. Wie dieses hat er einen angenehmen, an Citronenöl erinnernden Geruch, und sein spezifisches Gewicht und Siedepunkt stimmen fast völlig mit denen des Limonens überein.

Atterberg, der Entdecker des Sylvestrens, ermittelte für dies Terpen: Sdp. 173 bis 175°, $d_{16°}$ 0,8612, $[\alpha]_{D16°}$ + 19,5°[2]). Wallach gibt folgende Konstanten an: Sdp. 176 bis 177°, $d_{16°}$ 0,851, n_D 1,47799[3]). Sdp. 175 bis 176°, $d_{20°}$ 0,848, $[\alpha]_D$ + 66,32° (in Chloroform), n_D 1,47573[4]).

Schimmel & Co.[5]) fanden für das aus dem Chlorhydrat des Dacryodesöls abgeschiedene l-Sylvestren: Sdp. 172 bis 180°, $d_{15°}$ 0,8604, α_D — 45° 0′, $_{D20°}$ 1,47838. Ein ebenfalls aus dem Chlorhydrat erhaltenes d-Sylvestren siedete größtenteils von 178 bis 182°; $d_{15°}$ 0,8659; α_D + 54° 17′; $n_{D20°}$ 1,47936.

Haworth und Perkin[6]) erhielten aus einem synthetisch gewonnenen l-Sylvestrendichlorhydrat vom Smp. 70 bis 72° und der spezifischen Drehung α_D — 21,8° beim Zerlegen mit Diäthylanilin ein l-Sylvestren von folgenden Eigenschaften: Sdp. 176 bis 178°, $d_{19°}$ 0,848, α_D — 68,2°, n_D 1,4761.

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 241; **239** (1887), 25.
[2]) Berl. Berichte **10** (1877), 1206.
[3]) Liebigs Annalen **245** (1888), 198.
[4]) Ebenda **252** (1889), 149.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 48.
[6]) Journ. chem. Soc. **104** (1913), 2234.

Eine sehr charakteristische Reaktion des Sylvestrens ist die tiefblaue Färbung, die in Gegenwart von Essigsäureanhydrid nach Zugabe von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eintritt. Diese tiefblaue Farbe haben weder Wallach[1]) bei Kiefernadelöl noch Bertram und Walbaum[2]) bei schwedischem Kiefernadelöl noch Umney[3]) bei schottischem Kiefernadelöl noch Mörner[4]) bei den Ölen von *Pinus silvestris, Pinus pumilio* und *Pinus abies* (?) deutlich erhalten. Hierin ist wohl ein weiterer Beweis dafür zu erblicken, daß das aus diesen Ölen erhaltene Sylvestren nicht als solches darin ursprünglich vorhanden war.

Das Dibromhydrat des Sylvestrens schmilzt bei 72°, das Dijodhydrat bei 66 bis 67°. Beim Behandeln der Dihalogenhydrate mit verdünnter Kalilauge entsteht das bei 135 bis 136° schmelzende Sylveterpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, neben Sylveterpineol, $C_{10}H_{17}OH$, vom Sdp. 210 bis 214°[5]), Verbindungen, die den aus Dipentendichlorhydrat auf gleiche Weise erhaltenen entsprechen. Über die Struktur und weitere Derivate des Sylvestrens siehe auch Haworth, Perkin u. Wallach[6]).

Beim Erhitzen auf 250° wird Sylvestren polymerisiert, es wird aber weder hierbei, noch bei der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure in isomere Terpene umgewandelt; dieser Kohlenwasserstoff ist also einer der beständigsten der Terpenreihe. Wie Limonen, so besitzt auch Sylvestren zwei durch Addition von Halogenwasserstoff, Brom oder Nitrosylchlorid ganz oder teilweise lösbare Doppelbindungen. Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Dichlorhydrat, das im Gegensatz zum inaktiven Dipentendichlorhydrat optisch aktiv (rechtsdrehend) ist und bei der Abspaltung des Halogenwasserstoffs aktives Sylvestren entstehen läßt. Das Tetrabromid, in derselben Weise wie das des Limonens dargestellt, schmilzt bei 135 bis 136°, doch erhält man es sehr schwer in fester Form, wenn, wie es meist bei Terpenfraktionen der Fall ist, auch andere Kohlenwasserstoffe

---

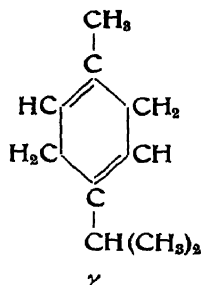
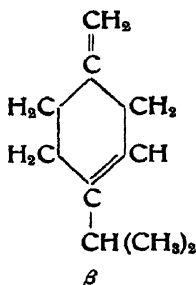
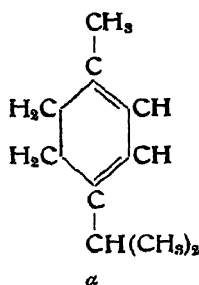
[1]) Liebigs Annalen **239** (1887), 24.
[2]) Arch. der Pharm. **231** (1893), 299.
[3]) Pharmaceutical Journ. **55** (1895), 167.
[4]) Svensk farm. Tids. **1909**, 317 und **1913**.
[5]) Wallach, Liebigs Annalen **357** (1907), 72.
[6]) Liebigs Annalen **399** (1913), 155.

zugegen sind. Reines Sylvestren gibt beim Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure ein bei 106 bis 107° schmelzendes Nitrosochlorid, das beim Umsetzen mit Benzylamin eine Nitrolaminbase vom Smp. 71 bis 72° bildet.

Perkin[1]) hat über die Cyclohexen-3-carbonsäure sowohl i- wie d-Sylvestren synthetisch dargestellt. Zusammen mit Haworth[2]) hat derselbe Gelehrte auch die Synthese des l-Sylvestrens ausgeführt (S. 328).

Terpinen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

α	β	γ
CH_3	CH_2	CH_3
C	C	C
H_2C CH	H_2C CH_2	HC CH_2
H_2C CH	H_2C CH	H_2C CH
C	C	C
$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$

Unsere Kenntnis über das Vorkommen von Terpinen in ätherischen Ölen war bis vor nicht langer Zeit sehr beschränkt, da als einziges exaktes Charakteristikum für die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffs in einem Öle, neben den auch von anderen Kohlenwasserstoffen gebildeten Terpinendihalogeniden, nur das Anlagerungsprodukt mit salpetriger Säure in Frage kam. Man bezeichnete bisher als Terpinen einen Kohlenwasserstoff, der bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosit vom Smp. 155° bildet. Der künstlich dargestellte Kohlenwasserstoff ist ein Gemisch von 2 Isomeren, von Wallach α- und γ-Terpinen genannt, dessen Zusammensetzung mit der Darstellungsmethode wechselt.

Das Terpinen ist zuerst von E. Weber[3]) im Öl der langen Ceylon-Cardamomen aufgefunden worden; später konnte es dann mit Hilfe des Nitrosits vom Smp. 155° noch im Zittwer-

[1]) Journ. chem. Soc. 91 (1907), 480; Proceed. chem. Soc. 26 (1910), 97.
[2]) Journ. chem. Soc. 103 (1913), 2225.
[3]) Liebigs Annalen 238 (1887), 107.

samenöl, Manila-Elemiöl, Dillkrautöl und Majoranöl nachgewiesen werden. Erst die Untersuchungen im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) zeigten, daß beide, von Wallach als Bestandteile des künstlichen Terpinens gekennzeichnete Kohlenwasserstoffe auch in ätherischen Ölen enthalten sind, und zwar wurde α-Terpinen aufgefunden im Sadebaumöl, amerikanischen Wurmsamenöl, Corianderöl, im Öl von *Ocimum viride* und im Shô-Gyūöl; γ-Terpinen im Citronenöl, Corianderöl, Ajowanöl, Seefenchelöl, spanischen Thymianöl, im Öl von *Mosla japonica, Ocimum viride* und im Shô-Gyūöl. Terpinen (ohne nähere Angaben) ist nachgewiesen worden im Öl von *Cupressus torulosa, Xanthoxylum budrunga, Stenocalyx pitanga, Eucalyptus megacarpa* und *Artemisia glutinosa* (?).

Reines α-Terpinen (1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3) ist von v. Auwers und Hinterseber[2]) synthetisch aus 1-Methyl-4-isopropylhexadien-1,3-on-2 durch Kochen mit alkoholischem Kali hergestellt worden, wofür Roth und v. Auwers[3]) angeben: Sdp. 65,4 bis 66,0° (13,5 mm), $d_{4^\circ}^{18,9^\circ}$ 0,8353, $n_{D18,9^\circ}$ 1,47942.

Künstlich wird Terpinen erhalten durch Einwirkung von Säuren auf Kohlenwasserstoffe wie Pinen, Dipenten und Phellandren oder auf sauerstoffhaltige Verbindungen wie Linalool, Geraniol, Terpineol, Terpinenol, Terpinenterpin, Terpinhydrat, Dihydrocarveol und Cineol, ferner durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure aus den Terpinenhalogeniden und durch besondere Umsetzung aus Carvenylamin, Carvenon, Methyldichlormethyl-ketodihydrobenzol und o-Kresol. Besonders geeignet zur Darstellung von α-terpinenreichen Präparaten sind die Synthesen von Semmler[4]) und Auwers[5]). Reine Produkte erhält man aber auch hier nicht, sodaß die Konstanten nur annähernde Gültigkeit haben. Wallach[6]) fand für ein Terpinen, das er durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Sabinaketon erhielt, nach mehrfacher Destillation über Natrium, folgende Konstanten: Sdp. 174 bis 179°, d_{22° 0,842, n_D 1,4719 und für ein durch Erhitzen des Hydro-

---

[1]) Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 443.

[2]) Berl. Berichte 48 (1915), 1375.

[3]) Liebigs Annalen 407 (1915), 157.

[4]) Berl. Berichte 41 (1908), 4474; 42 (1909), 522.

[5]) Ebenda 42 (1909), 2404, 2424.

[6]) Liebigs Annalen 362 (1908), 301; vgl. auch 374 (1910), 171.

chlorids mit Anilin erhaltenes Präparat[1]: Sdp. 179 bis 181°, $d_{20°}$ 0,846, n_D 1,4789.

Schimmel & Co. beobachteten für eine aus α- und γ-Terpinen bestehende Fraktion des Corianderöls: Sdp. 177 bis 178°, $d_{15°}$ 0,8485, $\alpha_D + 0°32'$, $n_{D20°}$ 1,47650.

Eine große Ähnlichkeit hat Terpinen mit Dipenten. Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren entstehen die Terpinenhalogenhydrate, die denen des Dipentens zum Verwechseln ähnlich sind. Es existieren cis- und trans-Modifikationen, von denen nur die letzteren für die Charakterisierung in Frage kommen, weil die cis-Verbindungen flüssig sind.

Das Terpinendihydrochlorid schmilzt bei 51 bis 52°, das Dihydrobromid bei 58 bis 59°, das Dihydrojodid bei 76°. Von den isomeren Dipentenverbindungen können sie durch die beim Mischen von gleichen Teilen entstehenden starken Schmelzpunktsdepressionen unterschieden werden. Durch Kochen des Hydrochlorids mit Basen erhält man ein Gemisch von mehreren Kohlenwasserstoffen. Beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge entstehen neben cis- und trans-Terpin, Terpinenterpin (Smp. 137 bis 138°), Terpinenol-4 und γ-Terpinenol.

Einwirkung von Brom auf Terpinen liefert nur flüssige Verbindungen. Ein Nitrosochlorid konnte nicht erhalten werden. Durch Addition von salpetriger Säure entsteht das Terpinennitrosit vom Smp. 155°, das bei der Umsetzung mit Basen wie Piperidin und Benzylamin Nitrolamine liefert, von denen das Nitrolpiperidin bei 153 bis 154°, das Nitrolbenzylamin bei 137° schmilzt. Durch vorsichtige Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig lassen sich das Terpinennitrosit und die Nitrolamine zu Carvenon reduzieren; bei Anwendung energischer wirkender Reduktionsmittel, wie z. B. Natrium und Alkohol, geht die Reduktion leicht weiter unter Bildung von Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarvylamin. Nach Wallach ist das Nitrosit ein Derivat des α-Terpinens, aus dem durch Oxydation mit Permanganat die i-α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure vom Smp. 188 bis 189° entsteht, deren Lacton bei 72 bis 73° schmilzt. Bei weiterer Oxydation erhält man aus dieser Säure Dimethylacetonylaceton (Semicarbazid-Verbindung, Smp. 201 bis 202°; Dioxim, Smp. 137°).

---

[1] Liebigs Annalen 350 (1906), 149.

Aus γ-Terpinen entsteht bei der gleichen Oxydation der Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$ vom Smp. 237°. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erhält man hieraus Carvacrol und Thymol.

Zum Nachweis von Terpinen in ätherischen Ölen untersucht man die Fraktion vom Sdp. 175 bis 185°. Einen Anhalt gibt in diesem Falle schon die Entstehung von Terpinendihydrochlorid vom Smp. 52° bei Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffes, denn Thujen und Sabinen sowie Terpinenol und Terpinenterpin, die ebenfalls dieses Chlorid bilden, sieden teils niedriger, teils höher. Sehr geeignet zum Nachweis ist das Terpinennitrosit[1]), das wie folgt dargestellt wird:

3 ccm der entsprechenden Kohlenwasserstofffraktion werden in einem engen Reagensglas mit 1½ ccm Eisessig und 4½ ccm Wasser versetzt; man gibt dann unter guter Kühlung eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzu, wodurch der Kohlenwasserstoff eine grünliche Farbe annimmt. Wenn die salpetrige Säure vollständig absorbiert ist, entsteht eine rötlichgelbe Färbung; man impft jetzt zweckmäßig mit einem Kriställchen reinen Nitrosits, um eventuell eintretenden Übersättigungserscheinungen vorzubeugen. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Kristalle wäscht man mit Wasser und Petroläther und kristallisiert sie aus Alkohol um (Smp. 155°).

Ein exakter Nachweis für die Anwesenheit der einen oder der anderen Terpinenmodifikation kann nur durch die Oxydation mit Permanganat erbracht werden. Wallach[2]) verfährt folgendermaßen:

7 g des Kohlenwasserstoffs werden in einer Kupferblase mit 33 g Kaliumpermanganat, 14 g Kaliumhydroxyd, 400 g Eis und 400 ccm Wasser eine Stunde hindurch auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Dann wird nicht verbrauchter Kohlenwasserstoff abgeblasen, vom Braunstein abfiltriert und die Oxydationslaugen unter Einleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Alkohol extrahiert und der nach dem Entfernen des Alkohols hinterbleibende Rückstand mit möglichst wenig heißem Wasser aufgenommen und der Kristallisation überlassen. Es scheidet sich ein Kristallbrei aus, der abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen wird. Die Kristalle werden auf Ton gestrichen und aus der 15- bis 20-fachen Menge 25%igen Alkohols umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produkts, des oben genannten Erythrits, liegt bei 235 bis 236°, bei schnellerem

[1]) Über die Konstitution des Terpinennitrosits s. Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 233 und Wieland und Reindel, ebenda 424 (1921), 92.

[2]) Liebigs Annalen 362 (1908), 297; vgl. auch Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 443.

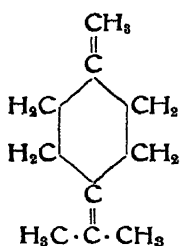
Erhitzen bei 237 bis 238°. Es ist in Äther, Ligroin, Essigester und Chloroform wenig löslich, auch schwer löslich in kaltem Alkohol und in Wasser, leichter in den heißen Lösungsmitteln. Die vom Erythrit abgesaugte Oxydationslauge wird zuerst mit Essigester ausgeschüttelt, dann in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, einmal mit Äther durchgeschüttelt und schließlich erschöpfend mit Essigester extrahiert. In den Essigester geht eine Säure, welche nach geeigneter Konzentration der Lösung auskristallisiert und dann noch einmal aus der etwa 6-fachen Menge Wasser umkristallisiert wird. Die Säure, α, α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure, schmilzt bei 189°[1]) unter Wasserabgabe.

Sehr leicht, und zwar schon in der Kälte, wird Terpinen von Chromsäuregemisch (nach Beckmanns Vorschrift bereitet) angegriffen und völlig zerstört; dieses Verhalten läßt sich verwerten, wenn es sich darum handelt, Terpinen aus Gemischen mit Pinen, Camphen, Limonen, Terpinolen, Cineol und Pinol zu entfernen, da diese Verbindungen gegen das Oxydationsmittel in der Kälte ziemlich beständig sind.

Crithmen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Francesconi und Sernagiotto[2]) fanden dieses Terpen, dem sie die nebenstehende Formel zuerteilen, im italienischen Seefenchelöl, besonders in den um 113 bis 115° (30 mm) siedenden Anteilen. Es hat folgende Eigenschaften: Sdp. 178 bis 180° (759 mm); $d_{12°}$ 0,8679; n_D 1,4806. Es gibt ein α-Nitrosochlorid vom Smp. 101 bis 102° und ein β-Nitrosochlorid vom Smp. 103 bis 104°. Ein festes Tetrabromid wurde nicht erhalten. Das Nitrolpiperidin schmilzt bei 138°, das Nitrolbenzylamin bei 103 bis 104°. Ferner liefert das Crithmen ein Nitrosit (Smp. 89 bis 90°) und ein Nitrosat (Smp. 104 bis 105°). Durch die Bildung von trans-Terpinendichlorhydrat (Smp. 52°) beim Einleiten von Salzsäuregas in die essigsaure Lösung erwies sich das Crithmen als ein Derivat des p-Cymols. Delépine und de Belsunce[3]) haben weder das

```
      CH2
      ||
      C
    /   \
H2C       CH2
 |         |
H2C       CH2
    \   /
      C
      ||
  H3C·C·CH3
```

[1]) Vgl. Henry u. Paget, Journ. chem. Soc. 119 (1921), 1714; 123 (1923), 1878.
[2]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 22, I (1913), 231, 312, 382.
[3]) Bull. Soc. chim. IV. 23 (1918), 24.

Nitrosit noch das Nitrosat des Crithmens fassen können, für das Nitrosochlorid haben sie den Smp. 110°, für das Nitrolpiperidin 148° festgestellt. Longuet[1]) fand für das Nitrosochlorid den Smp. 111 bis 112°; Nitrolpiperidin, Smp. 149 bis 150°; Nitrolbenzylamin, Smp. 106 bis 107°; Nitroldiäthylamin, Smp. 56°; Nitrosat, Smp. 106 bis 107°. Das von Murayama im Öl von *Mosla japonica* und einigen andern ätherischen Ölen aufgefundene und als Moslen bezeichnete Terpen ist nach Longuet mit Crithmen identisch[2]).

Moslen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Diesen Kohlenwasserstoff fand Murayama[3]) zuerst im Öl von *Mosla japonica*; später stellte er auch sein Vorkommen im Ajowanöl und im Öl von *M. grosserrata* fest. Das neue Terpen wurde in einer bei 59 bis 60° (10 mm) oder bei 173 bis 175° (gew. Druck) siedenden Fraktion nachgewiesen, die aus einem mit Alkalilauge vom Thymol befreiten Öl gewonnen war. $D_{18°}$ 0,8528, n_D 1,48228, Nitrosochlorid, Smp. 111°, Nitrolpiperidid, Smp. 142 bis 143°, Nitrolanilid, Smp. 126 bis 128°, Dihydrochlorid, Smp. 52°, Nitrosat, Smp. 114°.

Durch Behandlung des Nitrosochlorids mit Natrium in alkoholischer Lösung erhielt Murayama die Verbindung $(C_{10}H_{18})_2N_2O$, gelbe Nadeln, Smp. 52 bis 53°, und das in verdünntem Alkohol schwerer lösliche Produkt $(C_{10}H_{18})_2N_2$, orangegelbe Blättchen, Smp. 85 bis 87°, deren Identität mit Azo-p-cymol nachgewiesen wurde. Der gelbe Körper vom Smp. 52 bis 53° ist nach Murayama identisch mit Azoxy-p-cymol. Moslen ist ein Dihydrocymol, das höchstwahrscheinlich zwei Doppelbindungen im Benzolkern besitzt.

Longuet[2]) hält Moslen für identisch mit Crithmen.

---

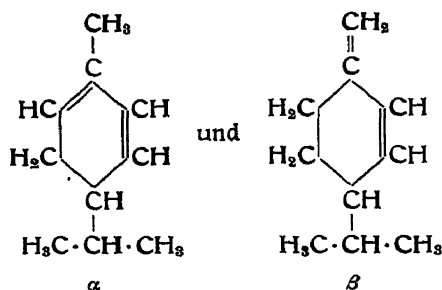
[1]) Bull. Sciences pharmacol. 32 (1925), 65; Chem. Zentralbl. 1925, I. 1985.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: „Neuerdings haben Fr. Richter und W. Wolff [Berl. Berichte 60 (1927), 477] nachgewiesen, daß im Crithmen nur γ-Terpinen vorliegt." Demnach wären sowohl Crithmen als auch Moslen aus der Literatur zu streichen. Hiergegen sprechen jedoch die Unterschiede in den Schmelzpunkten der Nitrolbenzylamine und -piperidine.

[3]) Journ. pharm. Soc. Japan 1921, Nr. 475.

Phellandren.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Phellandren gehört zu den in der Natur ziemlich verbreiteten Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$; es kommt in verschiedenen Modifikationen vor, und zwar versteht man nach Wallach[1] ganz allgemein „unter Phellandren einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der in Berührung mit N_2O_3 in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel (Ligroin) und bei einer Temperatur unter 0°, also unter Bedingungen, unter denen Umlagerungen nach Möglichkeit ausgeschlossen sind, **sofort** ein wohlcharakterisiertes Nitrit abscheidet".

```
        CH3                       CH2
        |                         ||
        C                         C
      //  \                     /   \
   HC       CH              H2C       CH
   |        ||      und      |        ||
   H2C      CH              H2C       CH
      \   /                     \   /
        CH                        CH
        |                         |
   H3C·CH·CH3                H3C·CH·CH3
        α                         β
```

Sowohl α- wie β-Phellandren kommt in der Natur in beiden optischen Modifikationen vor, und zwar: d-α-Phellandren im Gingergrasöl, Gagelöl (?), Ceylon- und Seychellen-Zimtöl, im Öl von *Boswellia serrata,* im Elemiöl, Schinusöl, Bitterfenchelöl, spanischen Dillkrautöl und im Öl von *Daphnandra aromatica,* l-α-Phellandren im Sternanisöl, Wartaraöl, im Öl von *Xanthoxylum alatum, Eucalyptus dives, E. phellandra,* im australischen Eucalyptusöl, im Öl von *Lantana camara* und *Melaleuca acuminata.*

d-β-Phellandren ist im Öl von *Bupleurum fruticosum,* im Sternanisöl und Wasserfenchelöl, l-β-Phellandren im Terpentinöl von *Pinus contorta* und im japanischen Pfefferöl nachgewiesen worden; ferner ist β-Phellandren, unbekannt von welcher Drehungsrichtung, im Öl von *Roubieva multifida,* im Seychellen-Zimtöl, Citronenöl, Schinusöl, im Öl von *Eucalyptus amygdalina,* von *Seseli Bocconi,* im italienischen Seefenchelöl und wahrscheinlich auch im Corianderöl und Cuminöl enthalten.

Aus den sonstigen über das Vorkommen von Phellandren in ätherischen Ölen gemachten Angaben ist meist nicht ersicht-

[1] Liebigs Annalen 336 (1904), 10.

lich, um welches Phellandren es sich handelt. Am häufigsten dürfte jedoch das α-Phellandren vorkommen, und zwar scheint es, als ob es meist von kleinen Mengen β-Phellandren begleitet ist, so daß hier ähnliche Verhältnisse herrschen wie beim Vorkommen von α- und β-Pinen. Außer in den genannten Ölen ist Phellandren in folgenden aufgefunden worden:

Als d-Phellandren im sibirischen Fichtennadelöl, Öl aus dem Holz von *Caesalpinia sappan*, Angelicawurzelöl und Meisterwurzöl.

Als l-Phellandren im Rottannennadelöl, im Nadelöl von *Abies concolor*, *A. magnifica*, *Pinus contorta*, im Latschenkieferöl, im Öl der Samen von *Monodora grandiflora*, im Pimentöl, Baybeerenöl von den Bermuda-Inseln, im Öl von *Melaleuca acuminata*, *M. bracteata*, *Eucalyptus Andrewsi*, *E. Gunnii* und im Krauseminzöl.

Ohne Angabe der Drehungsrichtung: im Öl von *Pinus Lambertiana* (?), *Juniperus phoenicea*, *Andropogon laniger*, Curcumaöl, Ingweröl, Öl von *Amomis jamaicensis*, Costuswurzelöl, Aschantipfefferöl, Pfefferöl, Magnoliaöl, Öl von *Monodora myristica*, Blätteröl von *Cinnamomum Oliveri* (?), Rindenöl von *C. pedunculatum*, Zimtwurzelöl, Campheröl, Sassafrasblätteröl, im Öl von *Liquidambar formosana* (?), Geraniumöl, Weihrauchöl, Öl von *Eucalyptus acervula*, *acmenoides*, *australiana*, *angophoroides*, *campanulata*, *capitellata*, *coccifera*, *coriacea*, *crebra*, *Dawsoni*, *Delegatensis*, *dives*, *fastigiata*, *Fletcheri*, *fraxinoides*, *haemastoma*, *linearis*, *loxophleba*, *Luehmanniana*, *macrorrhyncha*, *melanophloia*, *meliodora*, *microtheca*, *nigra*, *nova-anglica*, *obliqua*, *oreades*, *ovalifolia*, *o.* var. *lanceolata*, *phlebophylla*, *platypus*, *pulverulenta*, *radiata*, *regnans*, *Risdoni*, *robusta*, *rostrata*, *siderophloia*, *sideroxylon* var. *pallens*, *Sieberiana*, *stellulata*, *taeniola*, *viminalis*, *virgata*, *vitrea*, im deutschen und englischen Dillöl, Ajowankrautöl, Pfefferminzöl, Öl von *Mosla japonica*, *Eupatorium capillifolium*, Goldrutenöl, Hundefenchelöl und Wermutöl.

Die Phellandrene gehören zu den unbeständigsten Terpenen, daher dürfen phellandrenhaltige Öle, wenn es sich um Gewinnung und Nachweis dieser Kohlenwasserstoffe handelt, nie wiederholt bei Atmosphärendruck destilliert werden, sondern sie sind am besten im Vakuum zu fraktionieren.

Synthetisch wurde α-Phellandren von Harries und Johnson[1], sowie von Wallach[2] erhalten, doch liegen auch hier keine unzweifelhaft reinen Substanzen vor. Die einzigen kristallisierten Derivate, die Nitrosite, sind zur Regenerierung der Phellandrene nicht geeignet; sie zersetzen sich wohl beim Behandeln mit Alkali[3], es bildet sich aber dabei kein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Man muß sich also mit der Erlangung möglichst phellandrenreicher Fraktionen begnügen, und zwar nimmt man die gegen 170 bis 178° siedenden Anteile; auf solche beziehen sich auch die für Phellandren angegebenen Eigenschaften.

Von den für die Phellandrene beobachteten Konstanten seien folgende erwähnt:

l-α-Phellandren aus Öl von *Eucalyptus amygdalina*[4]: Sdp. 173 bis 175° (754 mm), 50 bis 52° (5 mm), $d_{15°}$ 0,848, α_D — 84° 10′, $n_{D20°}$ 1,47694. Aus Öl von *Eucalyptus dives*[5]: Sdp. 67 bis 68° (22 mm), $d\frac{20°}{4°}$ 0,8425, $[\alpha]_{D20°}$ — 112,76°, $n_{D25°}$ 1,4725.

d-α-Phellandren aus Gingergrasöl[6]: Sdp. 44 bis 45° (4 mm), 175 bis 176° (754 mm), $d_{15°}$ 0,8565, α_D + 40° 40′.

d-α-Phellandren aus Elemiöl[7]: Sdp. 61° (11 mm), $d_{19°}$ 0,844, $n_{D19°}$ 1,4732.

β-Phellandren aus Wasserfenchelöl: Sdp. 57° (11 mm), $d_{20°}$ 0,8520, $n_{D20°}$ 1,4788[8] und $d_{18°}$ 0,848, $[\alpha]_D$ + 14° 45′, $n_{D18°}$ 1,4759[9]. β-Phellandren aus Öl von *Bupleurum fruticosum* besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von etwa + 65°[10].

Die optische Drehung des Phellandrens ist sehr veränderlich; sie wird durch Einwirkung des Sonnenlichtes herabgesetzt[11].

---

1) Berl. Berichte **38** (1905), 1832.
2) Liebigs Annalen **359** (1908), 283.
3) Wallach, Liebigs Annalen **287** (1895), 374; **336** (1904), 30.
4) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
5) Smith, Hurst u. Read, Journ. chem. Soc. **123** (1923), 1657.
6) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 52.
7) Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 12.
8) Ebenda **336** (1904), 43.
9) Ebenda **340** (1905), 2.
10) Francesconi u. Sernagiotto, Gazz. chim. ital. **46** (1916), I. 119; Chem. Zentralbl. **1916**, I. 973.
11) Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A. 101.

Wie schon erwähnt, ist Phellandren wenig beständig[1]), schon beim Erwärmen auf seine Siedetemperatur polymerisiert es sich; leichter noch wird es durch Einwirkung von Säuren in inaktive Isomere umgewandelt, so durch Halogenwasserstoff in Dipenten, durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinen.

Francesconi und Sernagiotto[2]) erhielten aus β-Phellandren durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure neben einem öligen Produkt auch Terpinendichlorhydrat vom Smp. 51 bis 52°.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus α-Phellandren die ölige α-Oxy-β-isopropylglutarsäure, die durch weitere Oxydation mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in Isopropylbernsteinsäure übergeht. Die aus β-Phellandren entstehenden entsprechenden Oxydationsprodukte sind α-Oxy-β-isopropyladipinsäure bzw. α-Isopropylglutarsäure[3]).

Wallach[4]) erhielt durch Oxydation von β-Phellandren mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung neben Δ^2-Isopropylcyclohexenon, α-Isopropylglutarsäure, Isobuttersäure und ein öliges Glykol, das durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Tetrahydrocuminaldehyd und etwas Dihydrocuminalkohol lieferte. Durch Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht aus β-Phellandren Δ^2-Isopropylcyclohexenon[5]).

Das durch Addition von salpetriger Säure entstehende Phellandrennitrit wird zur Identifizierung beider Phellandrene benutzt. Jedes von ihnen bildet je zwei Nitrite, die sich, wie Schreiner[6]) zuerst nachwies, durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. Will man sich schnell vergewissern, ob in einem Öle Phellandren enthalten ist, so wird eine Mischung aus 5 ccm des Öles und 10 ccm Petroläther mit einer Auflösung von 5 g Natriumnitrit in 8 g Wasser unterschichtet und die zur Entwicklung der salpetrigen Säure nötige Menge (5 ccm) Eisessig

---

[1]) Die Konstanten von l-α-Phellandren ($d_{15°}$ 0,8496; $\alpha_{D20°}$ −62° 35′) waren beim Aufbewahren in ganz gefüllten braunen Flaschen im Keller nach etwa 8 Jahren umgeändert in $d_{15°}$ 0,8550 und $\alpha_{D20°}$ −58° 38′.

[2]) Gazz. chim. ital. **44** (1914), II. 456; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 892.

[3]) Semmler, Berl. Berichte **36** (1903), 1749.

[4]) Liebigs Annalen **340** (1905), 12.

[5]) Ebenda **343** (1905), 29.

[6]) Pharmaceutical Archives 4 (1901), 90.

unter Umschütteln allmählich zugesetzt; der entstehende voluminöse Kristallbrei wird mit Hilfe einer Luftpumpe abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen und durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol gereinigt[1]). Die löslichsten Anteile des Nitrits, das sich aus zwei verschiedenen Formen zusammensetzt, gehen hierbei aber verloren. Besonders, wenn es sich darum handelt, nachzuweisen, welches Phellandren vorliegt, führt man die Reinigung besser unter Anwendung von Aceton aus[2]). Durch fraktioniertes Fällen mit Wasser läßt sich das Nitrit des α-Phellandrens in Anteile vom Smp. 112 bis 113°, bzw. 113 bis 114° und 105°, das des β-Phellandrens in solche vom Smp. 102° und 97 bis 98° zerlegen, denen allen ein verschiedenes Drehungsvermögen zukommt, die aber zum Teil sowohl in den rechts- als linksdrehenden Formen dargestellt sind.

Baker und Smith[3]) versetzen zum Nachweis des Phellandrens 3 ccm gesättigte Natriumnitritlösung mit 2 ccm Öl und fügen dann vorsichtig, ohne umzuschütteln, etwa 8 bis 10 Tropfen Eisessig hinzu.

Die Phellandrennitrite lassen sich im Gegensatze zum Terpinennitrosit mit Basen nicht zu Nitrolaminen umsetzen. Bei der Behandlung des α-Phellandrennitrits mit Natriumalkoholat entsteht Nitro-α-phellandren, das sich durch Reduktion mit Hilfe von Zink und Eisessig zu Carvotanaceton und Dihydrocarvylamin reduzieren läßt; bei energischer Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung entstehen Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarvylamin[4]). Bei der Umsetzung von β-Phellandrennitrit mit Natriumalkoholat entsteht Nitro-β-phellandren; dieses liefert bei der Reduktion Dihydrocuminaldehyd (Smp. des Semicarbazons 200 bis 202°), Tetrahydrocuminylamin und Cuminylamin.

β-Phellandren liefert, wie Francesconi und Sernagiotto gezeigt haben, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure, nicht aber in Eisessig, ein Nitrosochlorid, dessen Ausbeute um so größer ist, je niedriger das Drehungsvermögen des Phellandrens ist. α_D im Mittel für l-β-Phellandren

---

[1]) Wallach und Gildemeister, Liebigs Annalen **246** (1888), 282.

[2]) Wallach, ebenda **336** (1904), 13.

[3]) A research on the Eucalypts. Sydney 1902, S. 262.

[4]) Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 30, 44.

— 206°. Es läßt sich durch Kristallisation in zwei Isomere spalten, das α-Nitrosochlorid (α_D — 175°; Smp. 101 bis 102°) und das β-Nitrosochlorid (α_D — 285°; Smp. 100°). Das Nitrosochlorid liefert bei der Zersetzung mit Eisessig $\Delta^{2,5}$-Dihydrocuminaldehyd und Carvacrol, sowie durch sekundäre Oxydationswirkung des Hydroxylamins Cuminaldehyd. Das kristallisierte Nitrosochlorid des β-Phellandrens ist also ein Gemisch zweier Strukturisomerer. Das Nitrosobromid des β-Phellandrens ist ein weißer, kristallinischer, unbeständiger Körper. α-Phellandren gibt kein kristallinisches Nitrosochlorid.

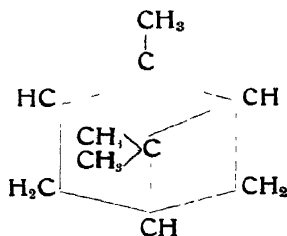
Geeignet für den Nachweis des β-Phellandrens ist noch die Oxydation mit Hilfe von 1%igem Kaliumpermanganat, wobei ein sirupöses Glykol (Sdp. 150° bei 10 mm)[1] entsteht, das beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Dihydrocuminalkohol und Tetrahydrocuminaldehyd (Sdp. 220 bis 230°; d_{20° 0,93; n_{D20° 1,4903; Smp. des Semicarbazons 204 bis 205°) liefert. Nebenbei entstehen Isopropyl-1-cyclohexen-2-on-4, α-Isopropylglutarsäure und Isobuttersäure.

b) Bicyclische Terpene.

α-Pinen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

α-Pinen ist außerordentlich verbreitet und kommt sowohl inaktiv wie in den beiden optisch aktiven Formen vor. Während Blütenöle arm an Pinen sind, ist es in Blätter-, Rinden- und Holzölen häufiger zu finden. Es bildet den Hauptbestandteil der unter dem Namen „Terpentinöle" im Handel vorkommenden Destillate aus dem Harzsaft verschiedener *Pinus*-Arten. Das französische und spanische Terpentinöl enthält in der Hauptmenge l-α-Pinen, das amerikanische und griechische vorwiegend die rechtsdrehende Modifikation, obgleich auch amerikanische Terpentinöle bekannt sind, die links drehen oder beinahe inaktiv sind.

CH_3
C
HC CH
CH_3 CH_3 >C
H_2C CH_2
CH

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 340 (1905), 12.

Der Kohlenwasserstoff d-α-Pinen (das Australen Berthelots) kommt vor, außer im amerikanischen, griechischen und russischen Terpentinöl, im birmesischen Terpentinöl, Terpentinöl von *Pinus silvestris,* im deutschen, galizischen, polnischen und schwedischen Kienöl, Sulfatterpentinöl, Öl von *Pherosphaera Fitzgeraldi, Agathis alba, A. robusta, Abies pindrow,* im Lärchennadelöl, im deutschen und schwedischen Kiefernadelöl, Öl von *Pinus Lambertiana, P. excelsa, P. Massoniana,* im Zirbelkiefernadelöl, Öl von *Pinus monophylla, P. Gerardiana, P. ponderosa scopulorum,* im Öl der Zapfen von *P. palustris,* Öl von *Pinus halepensis, P. insularis,* Öl aus den Nadeln von *Sequoia gigantea,* Öl der Blätter von *Cryptomeria japonica,* Zapfenöl von *Taxodium distichum,* Öl der Blätter von *Actinostrobus pyramidalis,* im Öl von *Callitris glauca, C. robusta, C. verrucosa, C. intratropica, C. gracilis, C. calcarata, C. tasmanica, C. Drummondii, C. Muelleri, C. oblonga, C. Macleayana,* Sandarakharzöl, Öl von *Libocedrus Bidwillii,* Öl aus Blättern und Zweigen von *Thuja plicata, T. orientalis,* Cypressenöl, Öl von *Chamaecyparis Lawsoniana, Ch. obtusa* (formosanisches Hinokiholzöl), Öl aus den Nadeln und Beeren von *Juniperus phoenicea, J. taxifolia,* russischen Calmusöl, Öl von *Alpinia malaccensis,* Galgantöl, Sternanisöl, Öl von *Calycanthus floridus, C. occidentalis,* Ylang-Ylangöl, Muskatnußöl, Öl von *Doryphora sassafras, Daphnandra aromatica,* Campheröl, Campherblätteröl, Apopinöl, Perseaöl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum,* Chiosterpentinöl, Öl von *Eriostemon Crowei, Boronia citriodora, B. safrolifera,* Weihrauchöl, Öl von *Boswellia serrata, Canarium villosum, C. strictum,* Mastixöl, Borneocampheröl, Myrtenöl, Öl von *Eugenia Smithii,* Chekenblätteröl, Öl von *Leptospermum flavescens, L. Liversidgei, Kunzea corifolia, Callistemon viminalis, Melaleuca Deanei, M. ericifolia, M. genistifolia, M. nodosa, M. uncinata,* Niaouliöl, Öl von *Darwinia grandiflora, Backhousia angustifolia, B. sciadophora, Baeckea Gunniana, Eucalyptus acaciaeformis, E. acervula, E. botryoides, E. dextropinea, E. Gunnii, E. Rodwayi, E. unialata, E. vernicosa, E. viminalis, Homoranthus flavescens, H. virgatus, Hypericum perforatum,* Ajowanöl, Corianderöl, Möhrenöl, Cuminöl, Asantöl, Galbanumöl, Fenchelöl, Seefenchelöl, Wasserfenchelöl (?), Rosmarinöl, Öl von *Monarda fistulosa, Thymus mastichina,* Réunion-

Basilicumöl, Öl von *Solidago nemoralis,* Schafgarbenöl und Yu-Juöl.

l-α-Pinen (Terebenthen Berthelots) ist enthalten im Öl von *Dacrydium Franklinii, Phyllocladus rhomboidalis,* französischen Terpentinöl, Terpentinöl der Rottanne, Fichtennadelöl, Nadelöl von *Picea nigra* und *P. alba,* Oregonbalsamöl von *Pseudotsuga mucronata,* Douglasfichtennadelöl von *Pseudotsuga glauca* und *Ps. Douglasii,* Canadabalsamöl von *Abies balsamea* und *A. amabilis,* Öl aus Nadeln und Zweigen sowie Rindenöl von *Abies concolor,* Nadelöl von *Abies canadensis,* Edeltannennadel- und -zapfenöl, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Nadelöl von *Pinus strobus, P. excelsa, P. ponderosa,* Zapfenöl von *P. ponderosa,* im Öl aus Nadeln und Zweigen von *P. palustris,* im englischen Kiefernadelöl, Latschenkiefernadelöl, Öl von *P. laricio Pallasiana,* Seestrandkieferknospenöl, Öl von *P. heterophylla, P. Lambertiana* (auch im Zapfenöl), *P. Sabiniana, P. contorta, P. clausa, Callitris tasmanica, C. Muelleri,* im Nadelöl und Rindenöl von *Libocedrus decurrens,* im Wacholderrindenöl, Öl von *Juniperus taxifolia, Cymbopogon javanensis,* Cubebenöl (?), Haselwurzöl, Öl von *Asarum arifolium, Calycanthus floridus, C. occidentalis,* Ceylonzimtöl, Zimtblätteröl, Weißzimtöl, Öl von *Umbellularia californica,* Réunion-Geraniumöl, Rautenöl, Öl von *Eriostemon Crowei,* Petitgrainöl, Citronenöl, Neroliöl, Öl von *Boronia safrolifera,* Weihrauchöl, Dacryodesharzöl, Cajeputöl, Öl von *Eucalyptus carnea, E. laevopinea, E. phlebophylla, E. Wilkinsoniana,* Petersiliensamenöl, Öl von *Seseli Bocconi,* Öl der Früchte von *Selinum Monnieri,* Öl aus Blättern und Zweigen von *Vitex trifolia,* Lavendelöl, Öl von *Monarda fistulosa,* Majoranöl, amerikanischen Poleiöl, Krauseminzöl (?), französischen Pfefferminzöl, Baldrianöl, Kessowurzelöl, Öl von *Solidago nemoralis, Parthenium argentatum, Achillea millefolium* und im Gouftöl *(Artemisia campestris* var. *odoratissima).*

i-α-Pinen findet sich im Citronenöl, Weihrauchöl, Mastixöl, Corianderöl, Cuminöl, amerikanischen Pfefferminzöl, Zittwersamenöl und im Öl von *Murraya exotica* var. *ovatifolia.*

α-Pinen ist häufig nachgewiesen worden, ohne daß Angaben über die Drehungsrichtung gemacht sind. So im venezianischen und norwegischen Terpentinöl, Sulfitterpentinöl, finnländischen Kienöl, Öl aus den Nadeln und Zweigen von *Abies excelsa,*

Larix americana, Pinus pinaster, P. longifolia, P. edulis, P. monophylla, P. ponderosa (Holzterpentinöl), im Kiefernbalsam von *P. silvestris*, Öl von *Callitris rhomboidea*, Thujaöl, Öl von *Cupressus torulosa*, Wacholderbeeröl, Sadebaumöl, Maticoöl, Pileaöl, canadischen Schlangenwurzelöl, Boldoblätteröl, Blätteröl von *Atherosperma moschatum*, Zimtwurzelöl, im Öl der Rinde und Blätter von *Cinnamomum Oliveri, C. glanduliferum*, Pichurimbohnenöl (?), Sassafrasöl, Öl von *Lindera praecox*, Lorbeerblätteröl, Massoirindenöl, Öl von *Liquidambar formosana*, japanischen Pfefferöl (?), Pompelmusöl, Bergamottöl, in einigen Elemiölen, Myrrhenöl, Schinusbeerenöl, im Öl von *Backhousia myrtifolia, Angophora Bakeri, Leptospermum flavescens, Melaleuca gibbosa, M. erubescens, Eucalyptus acmenoides, affinis, aggregata, albens, amygdalina, angophoroides, apiculata, Baeuerleni, bicolor, Bosistoana, Bridgesiana, Cambagei, camphora, capitellata, cinerea, cneorifolia, conica, cordata, corymbosa, crebra, dealbata, dives, dumosa, eugenioides, eximia, fastigiata, Fletcheri, fraxinoides, globulus, goniocalyx, gracilis, hemilampra, hemiphloia, intermedia, intertexta, lactea, longifolia, Luehmanniana, Macarthuri, macrorrhyncha, maculata, maculosa, Maideni, melanophloia, melliodora, microcorys, microtheca, Morrisii, nova-anglica, odorata, oleosa, ovalifolia, o.* var. *lanceolata, paniculata, pendula, pilularis, polyanthema, polybractea, populifolia, propinqua, pulverulenta, punctata, p.* var. *didyma, quadrangulata, radiata, resinifera, Risdoni, robusta, Rossii, rostrata, r.* var. *borealis, rubida, saligna, siderophloia, sideroxylon, s.* var. *pallens, Smithii, squamosa, stricta, Stuartiana, tereticornis, tessellaris, trachyphloia, umbra, viridis* und *Woollsiana*, im französischen Petersilienöl, Meisterwurzöl, Salbeiöl, Öl von *Ramona stachyoides, Thymus capitatus, Satureja thymbra, Majorana onites*, Ysopöl, Öl von *Mosla japonica*, Spiköl, Goldrutenöl, Öl von *Solidago odora* (?), *Helichrysum stoechas* (?) und *Artemisia tridentata*.

Pinen (ohne jede nähere Bezeichnung) ist ferner festgestellt worden im Öl von *Athrotaxis selaginoides, Cymbopogon sennaarensis* (?), *Alpinia galanga*, im Gagelöl, Mastixblätteröl, im Öl von *Dryobalanops aromatica, Agonis flexuosa, Eucalyptus platypus, E. Muelleri, E. Perriniana, E. megacarpa, E. coccifera* (?) und *Prostanthera cineolifera* (?).

Da stark drehendes α-Pinen wenig oder kein Nitrosochlorid liefert, so muß aus der Bildung dieses Körpers eigentlich auf das Vorhandensein von i-Pinen geschlossen werden. In der obigen Aufstellung über das Vorkommen von d- und l-Pinen wäre also, da in den meisten Fällen der Pinennachweis durch das Nitrosochlorid in einer mehr oder weniger stark drehenden Fraktion geführt wurde, die Anwesenheit von i-Pinen anzunehmen und der endgültige Beweis für die optisch aktiven Pinene erst noch durch die Darstellung der aktiven Pinonsäuren zu erbringen. Hieraus geht hervor, wie wünschenswert es ist, die früheren Untersuchungen, unter Berücksichtigung der neueren für Pinen ausgearbeiteten Nachweismethoden, zu wiederholen. (Vgl. S. 352.)

α-Pinen ist eines der wenigen Terpene, die in verhältnismäßig reinem Zustande gewonnen werden können; man erhält es durch Umsetzung des festen Pinennitrosochlorids mit Anilin in alkoholischer Lösung[1]). Ein derartig gewonnenes α-Pinen, das immer optisch inaktiv ist, zeigt folgende Eigenschaften: Sdp. 155 bis 156°, $d_{20°}$ 0,858, $n_{D21°}$ 1,46553[2]).

An einem aus dem Nitrosochlorid regenerierten α-Pinen wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet: Sdp. 154,5 bis 155°, $d_{15°}$ 0,8634, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,46644.

Ebenfalls in inaktiver Form ist es durch Zersetzung des Pinocamphylxanthogensäureesters darstellbar[3]). Gildemeister und Köhler[4]) erhielten bei der Zersetzung des d-Pinocamphylxanthogensäureesters aktives d-α-Pinen, das aber mit einem anderen Terpen verunreinigt war. Durch Einhalten besonderer Versuchsbedingungen ist es Wallach[5]) gelungen, l-α-Pinen aus Nopinolessigsäure darzustellen.

In den meisten pinenhaltigen Ölen dürften Gemische von d- und l-Pinen zugegen sein. Die Drehungsrichtung der Pinenfraktionen würde dann vom Überwiegen der einen oder anderen Modifikation abhängen. Zur Darstellung der optisch aktiven

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 252 (1889), 132; 258 (1890), 343.

[2]) Wallach, ebenda 258 (1890), 344.

[3]) Tschugaeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39 (1908), 1324; Chem. Zentralbl. 1908, I. 1179.

[4]) Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 436.

[5]) Liebigs Annalen 368 (1909), 1.

Modifikationen des α-Pinens geht man daher zweckmäßig von Pinenfraktionen mit hoher Drehung aus, wobei jedoch zu beachten ist, daß die hohe Drehung eventuell durch Camphen bedingt sein kann. Man reinigt die unter 160° siedenden Anteile durch fraktionierte Destillation über Natrium, bis die erhaltenen Kohlenwasserstoffe im Siedepunkt und den übrigen Eigenschaften mit i-α-Pinen übereinstimmen. Die höchsten bisher beobachteten Drehungen sind:

für d-α-Pinen aus griechischem Terpentinöl:
$[\alpha]_D + 48{,}4°$ (Sdp. 155 bis 156°; $d_{25°}$ 0,8542; $n_{D25°}$ 1,4634)[1]),
$[\alpha]_D + 46{,}73°$ (Sdp. 156° bei 760 mm; $d_{15°}$ 0,8642; $n_{D20°}$ 1,46565)[2]),

für d-α-Pinen aus Holzöl von *Chamaecyparis Lawsoniana:*
$[\alpha]_D + 51{,}52°$[3]),

für l-α-Pinen aus französischem Terpentinöl:
$[\alpha]_{D15°} - 43{,}48°$ (Sdp. 153,5 bis 154,5° bei 760 mm; $d_{0°}$ 0,8748; $n_{D18°}$ 1,4690)[4]),

für l-α-Pinen aus dem Öl von *Eucalyptus laevopinea:*
$[\alpha]_{D19°} - 48{,}63°$ (Sdp. 157°; $d_{16°}^{19°}$ 0,8626)[5]).

α-Pinen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die, wie alle Terpene, bei längerem Stehen unter Autoxydation Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und teilweise verharzt. Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Ammoniak werden von Pinen absorbiert. Es wird leicht in andere Terpene umgewandelt; so geht es durch erhöhte Temperatur (250 bis 270°) oder durch feuchte Salzsäure in Dipenten oder dessen Dichlorhydrat, durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinolen und Terpinen, wahrscheinlich über die Zwischenstufe des Dipentens, über. Durch Einwirkung von trocknen Halogenwasserstoffsäuren verwandelt sich α-Pinen in Derivate des Camphers, welche Reaktion für die synthetische Darstellung dieses Körpers von großer Bedeutung geworden ist.

Bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff bildet sich aus Pinen Pinolhydrat (Sobrerol), $C_{10}H_{18}O_2$, das sich manchmal aus

---

[1]) Vèzes, Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 932.

[2]) Gildemeister und Köhler, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 434; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 126.

[3]) Schorger, Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 631.

[4]) Pariselle, Compt. rend. 172 (1921), 1496.

[5]) Smith, Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of N. S. Wales 32 (1898), 195; Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 22.

alten Terpentinölen in Kristallen abscheidet, Verbenol, $C_{10}H_{16}O$, und Verbenon, $C_{10}H_{14}O$. Die aktiven Formen des Pinolhydrats schmelzen bei 150°, die inaktiven bei 130,5 bis 131°. Das i-Pinolhydrat nimmt sehr leicht Wasserstoff auf unter Bildung einer Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$ (Smp. 139 bis 140°). Beim Kochen mit Säuren entsteht aus Pinolhydrat das charakteristisch riechende Oxyd Pinol, $C_{10}H_{16}O$. In Berührung mit verdünnten Mineralsäuren geht Pinen in Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}(OH)_2, H_2O$ (Smp. 116 bis 117°), über, wobei sich als primäres Produkt Terpineol bildet, das auch aus Pinen bei der Hydratation mit Schwefelsäure und Eisessig entsteht.

Beim Schütteln mit 3- bis 5-%iger Schwefelsäure wird Pinen nur langsam angegriffen[1]. Eine geeignete Methode zur Hydratation des Pinens besteht, wie Barbier und Grignard mitteilen[2], in der Einwirkung einer 50%igen wäßrigen Lösung von Benzolmonosulfosäure auf in Eisessig und Acetanhydrid gelöstes Pinen.

Ipatiew[3] reduzierte l-α-Pinen durch Einleiten von Wasserstoff unter Druck (bis zu 110—112 Atm.) bei Gegenwart von Kupferoxyd als Katalysator; das Reaktionsprodukt war jedoch nicht einheitlich; bei der Verwendung von Eisen als Katalysator fand keine Reduktion statt.

Beim Einleiten von Wasserstoff in eine absolut ätherische Lösung von l-α-Pinen bei Gegenwart von Palladiumschwarz glaubte Zelinsky[4] einen isomeren Kohlenwasserstoff erhalten zu haben, den er Isopinen nannte, der aber nicht mit dem Isopinen Aschans[5] identisch ist. Wie Fr. Richter und W. Wolff[6] feststellten, ist das „Isopinen" Zelinskys ein Gemisch von α-Pinen und Pinan. Ganz anders verhält sich α-Pinen gegenüber Palladiumschwarz, wenn es im Laufe von 4 Wochen unter ganz schwachem Druck der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt wird; es entsteht dabei Hydropinen.

---

[1] Wallach, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908, Sitzung v. 8. Febr., S. 20.

[2] Compt. rend. 145 (1907), 1425; Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 139; 5 (1909), 512, 519.

[3] Berl. Berichte 43 (1910), 3546.

[4] Ebenda 44 (1911), 2782.

[5] Ebenda 40 (1907), 2250.

[6] Ebenda 59 (1926), 1733.

Oxydationsmittel wirken verschieden auf Pinen ein; während bei Anwendung konzentrierter Salpetersäure die Reaktion mitunter so heftig verläuft, daß Entzündung eintritt, gibt verdünnte Salpetersäure, ebenso wie Chromsäuregemisch, über Pinolhydrat oder Pinol hinweg neben niederen Fettsäuren und anderen Produkten schließlich Terephthalsäure, $C_8H_6O_4$, Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$ und Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$. Wesentlich andere Ergebnisse liefert Kaliumpermanganat; ganz verdünnte Permanganatlösung veranlaßt, wie die Untersuchungen von Wagner[1]) gezeigt haben, vornehmlich die Bildung neutraler Oxydationsprodukte. Bei Anwendung konzentrierter Lösung entsteht, neben anderen Verbindungen, eine einbasische Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, die Pinonsäure[2]), die einerseits schließlich ebenfalls Terebinsäure, andrerseits auch dieselben Abbauprodukte liefert, die bei der Oxydation von Abkömmlingen des Camphers auftreten.

Je nach der optischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials entsteht die Pinonsäure in aktiver ($[\alpha]_D$ in Chloroformlösung + oder —88 bis 90°) oder inaktiver Form. Die inaktive Form hat den Schmelzpunkt 103 bis 105°; das Oxim schmilzt bei 150°; von den aktiven Formen schmelzen die Säuren bei 69,5 bis 70,5°, die Oxime bei 129° und die Semicarbazone bei 203 bis 204°. Bei der Umlagerung mit Schwefelsäure entsteht Methoäthylheptanonolid, dessen aktive Formen bei 46 bis 47° schmelzen, während die inaktive den Schmelzpunkt 63 bis 64° zeigt.

Diese Verbindungen eignen sich zur Charakterisierung der verschiedenen Modifikationen des α-Pinens. Bei der Einwirkung von Ozon auf Pinen entstehen Ozonide, die bei der Spaltung mit Wasser Pinonsäure geben[3]).

Bei der Oxydation von Pinen mittels Mercuriacetat entsteht nach Henderson und Agnew[4]) Sobrerol und 8-Oxycarvotanaceton. In eisessigsaurer Lösung wirkt 30%iges wäßriges Wasserstoffsuperoxyd bei 40 bis 60° nach Henderson und Sutherland[5])

---

[1]) Berl. Berichte 27 (1894), 2270; 29 (1896), 881.

[2]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 1345; 29 (1896), 529, 3027. — Baeyer, Berl. Berichte 29 (1896), 22, 326, 1907, 1923, 2775. — Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 426.

[3]) Harries und Neresheimer, Berl. Berichte 41 (1908), 38.

[4]) Journ. chem. Soc. 95 (1909), 289.

[5]) Ebenda 101 (1912), 2288.

derartig oxydierend, daß als Reaktionsprodukte Verbindungen entstehen, die sich nicht mehr vom Pinenring ableiten lassen. Durch Kochen von Pinen mit Trioxymethylen und Eisessig, Verseifen und Fraktionieren erhielt Prins[1]) Homopineol.

Mit der Synthese des Pinocamphons und des α-Pinens aus monocyclischen Verbindungen brachten Ruzicka und Trebler[2]) den Nachweis, daß die von Wagner aufgestellte, bisher aber noch nicht restlos bewiesene Pinenformel richtig ist.

α-Pinen ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer durch Addition lösbaren Doppelbindung, der leicht in Derivate des Camphers übergeführt werden kann. Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in völlig trocknes und abgekühltes Pinen entstehen z. B. Halogenide des Borneols, von denen das Chlorid „Pinenchlorhydrat" (Pinenhydrochlorid, Bornylchlorid), $C_{10}H_{16}HCl$, seines campherartigen Geruchs wegen „künstlicher Campher" genannt, bei 125 bis 127°, das Bromid, $C_{10}H_{16}HBr$, bei 90° schmilzt, die beide durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in Camphen übergehen. Das wahre Pinenmonochlorhydrat hat Wallach durch Umsetzung des Homonopinols mit Phosphorpentachlorid erhalten. Läßt man Brom in trocknen Lösungsmitteln auf Pinen einwirken, so wird ein Molekül Brom unter Entfärbung glatt aufgenommen; bei weiterem Zusatz erfolgt die Aufnahme nur noch sehr langsam, und gleichzeitig tritt Bromwasserstoffentwicklung auf. Aus dem durch Addition eines Moleküls Brom an Pinen entstehenden Reaktionsprodukt läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf ein bei 169 bis 170° schmelzendes Dibromid gewinnen[3]), das in besserer Ausbeute bei der Behandlung von Pinen mit unterbromiger Säure entsteht und wahrscheinlich auch ein Campherderivat ist[4]). Beim Abspalten von Bromwasserstoff mittels Anilin geht das Dibromid in Cymol über, während es beim Behandeln mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung ein Terpen vom Smp. 65 bis 66°, das Tricyclen, liefert[5]).

Der Nachweis von α-Pinen in einem Öle läßt sich durch das Nitrosochlorid und die Oxydationsprodukte erbringen. Voraus-

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1919**, III. 1001.

[2]) Helvet. chim. act. **4** (1921), 666.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **264** (1891), 8.

[4]) Wagner u. Ginzberg, Berl. Berichte **29** (1896), 890.

[5]) Godlewsky u. Wagner, Chem. Ztg. **21** (1897), 98.

gesetzt, daß das Pinen keine hohe Drehung zeigt, läßt es sich am besten kennzeichnen durch das Nitrosochlorid sowie durch die durch Umsetzung mit Basen daraus gewinnbaren Nitrolamine. Für die Darstellung des Nitrosochlorids hat Wallach[1]) folgende Vorschrift gegeben:

Ein Gemenge von je 50 g Terpentinöl (gleichgiltig ob rechts- oder linksdrehend), Eisessig und Äthylnitrit[2]) (bequemer ist die Anwendung von Amylnitrit)[3]) wird durch Kältemischung gut abgekühlt und in dasselbe nach und nach 15 ccm rohe (33 %ige) Salzsäure eingetragen. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald kristallinisch ab und wird ziemlich rein erhalten, wenn es mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen wird; aus dem Filtrat scheidet sich bei längerem Stehen in der Kälte noch etwas Nitrosochlorid aus.

Vorteilhaft in Bezug auf die Ausbeute ist es, mit geringen Mengen zu arbeiten, da sich nur dann die für einen günstigen Verlauf der Reaktion notwendige niedrige Temperatur innehalten läßt; als Nebenprodukt bildet sich in großer Menge Pinol, $C_{10}H_{16}O$.

Eine bessere Ausbeute erhält man nach Ahlström und Aschan[4]), wenn man in das Gemisch aus Terpentinöl, Eisessig und Äthylnitrit unter Eis- und Kochsalz-Kühlung bis zur Sättigung trocknen Chlorwasserstoff einleitet.

Sehr gut bewährt zur Darstellung von Nitrosochloriden der Terpen- und Sesquiterpenreihe hat sich die Methode von Ehestädt[5]), bei der man folgendermaßen verfährt: Terpentinöl wird mit dem gleichen Volumen Petroläther, Eisessig oder Äther verdünnt. In diese mit Eis sehr gut zu kühlende Lösung werden direkt die Gase eingeleitet, die entstehen, wenn man eine konz. Natriumnitritlösung in 32 %ige rohe Salzsäure (einhalbmal mehr als die theoretische Menge) sehr langsam eintropfen läßt. Nicht umgekehrt, da sonst die Ausbeute sehr gering ist. Nachdem etwa ein Drittel der Natriumnitritlösung verbraucht ist, beginnt das Pinennitrosochlorid sich in schönen Kristallen auszuscheiden, und die Mischung bildet zum Schluß einen Brei.

Das Nitrosochlorid bildet weiße Blättchen, die sich ziemlich leicht in Chloroform lösen und aus dieser Lösung durch Methylalkohol abgeschieden werden können. Der Schmelzpunkt der um-

---

[1]) Liebigs Annalen **245** (1888), 251; **253** (1889), 251.

[2]) Man erhält dieses durch Zufließenlassen einer Mischung aus 200 g konzentrierter Schwefelsäure, 1,5 l Wasser und 100 g Alkohol zu einer mit 100 g Alkohol versetzten Auflösung von 250 g Natriumnitrit in 1 l Wasser; das sich sofort bei der Reaktion bildende Äthylnitrit muß in gut gekühlten Vorlagen verdichtet werden.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 52.

[4]) Berl. Berichte **39** (1906) 1445, Anmerkung.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 165.

kristallisierten Verbindung, die ebenso wie die daraus erhaltenen Derivate optisch inaktiv ist, liegt bei 103°, doch sind auch höhere Schmelzpunkte (bis zu 115°) gefunden worden. Nach Beobachtungen Baeyers[1]) ist das Pinennitrosochlorid eine Bisnitrosoverbindung $(C_{10}H_{16}Cl)_2N_2O_2$, die in ätherischer Lösung durch Salzsäure in Hydrochlorcarvoxim umgelagert wird[2]); durch Abspaltung von Salzsäure mit alkoholischem Kali geht es in das als Oximidoverbindung erkannte[3]) Nitrosopinen (Smp. 132°)[4]) über, während aromatische Basen, wie Anilin und Toluidin, unter Bildung von Amidoazoverbindungen inaktives Pinen liefern. Anders verhält sich das Nitrosochlorid gegen Basen der Fettreihe und solche, die deren Charakter besitzen, wie z. B. Benzylamin und Piperidin; mit primären Basen sowie mit Piperidin erfolgt Umsetzung zu Nitrolaminen; die sekundären Basen, wie Diäthylamin, hingegen bewirken Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Nitrosopinen, für das L. Ruzicka und R. Trebler[5]) eine den neuesten Forschungen Rechnung tragende Formel aufgestellt haben.

Daß das stark drehende α-Pinen nicht leicht ein Nitrosochlorid bildet, erklärt Lynn[6]) durch die außerordentlich leichte Löslichkeit des optisch aktiven α-Pinennitrosochlorids in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Zu seiner Bereitung verfährt Lynn wie folgt:

Man vermischt gleiche Volumina Pinen, Äthylnitrit und absoluten Alkohol und kühlt sie in einem Kältegemisch. Sodann fügt man die berechnete Menge absolut — alkoholischer Salzsäure hinzu und hält die Temperatur unter —5°. Nach etwa einer halben Stunde werden die Kristalle abfiltriert. Statt absoluten kann man auch 95%igen Alkohol verwenden.

Nach Zusatz von einem oder zwei Volumen Alkohol ließ Lynn das Filtrat bei —10° stehen. Nach einiger Zeit schieden sich farblose, durchscheinende Kristalle aus, die durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt wurden. Das aktive α-Pinennitrosochlorid schmilzt bei 81 bis 81,5°; es dreht in derselben Richtung wie das angewandte Pinen. Optisch aktives α-Pinen-

---

[1]) Berl. Berichte 28 (1895), 648.

[2]) Ebenda 29 (1896), 12.

[3]) Urban u. Kremers, Americ. chem. Journ. 16 (1894), 404. — Baeyer, Berl. Berichte 28 (1895), 646. — Mead u. Kremers, Americ. chem. Journ. 17 (1895), 607.

[4]) Wallach u. Lorentz, Liebigs Annalen 268 (1891), 198.

[5]) Helvet. chim. act. 4 (1921), 566.

[6]) Journ. Americ. chem. Soc. 41 (1919), 361.

nitrosochlorid ist unlöslich in Wasser, löst sich bei 20° in 200 Teilen Alkohol oder 50 Teilen Heptan und ist leicht löslich in Pinen, Chloroform, Äther, Aceton, Äthylacetat, Pyridin, Äthylnitrit, Benzol und fetten Ölen. Die Kristalle sind weniger beständig als die des inaktiven Produkts.

Da die Nitrosochloride verschiedener Terpene sehr ähnliche Schmelzpunkte haben und außerdem ziemlich leicht zersetzlich sind, eignen sie sich weniger zur Charakterisierung als die durch Kristallisationsfähigkeit und Beständigkeit ausgezeichneten Nitrolamine; diese sind in großer Anzahl dargestellt worden, jedoch benützt man vorzugsweise die durch Umsetzung mit Benzylamin oder Piperidin entstehenden Verbindungen. Zu ihrer Darstellung[1]) setzt man das Nitrosochlorid mit einem Überschuß der in Alkohol gelösten Base durch Erwärmen auf dem Wasserbade um und scheidet das entstandene Nitrolamin durch Zusatz von Wasser aus; der Schmelzpunkt des Pinennitrolpiperidins liegt bei 118 bis 119°, der des Nitrolbenzylamins bei 122 bis 123°. Der Schmelzpunkt der aktiven Verbindungen liegt bei 84° und 144 bis 145°.

Zu bemerken ist, daß, wie bereits mitgeteilt ist, die Ausbeute an Nitrosochlorid umso geringer wird, je stärker das optische Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials ist[2]). Wenn sehr stark drehende Pinenfraktionen vorliegen, bedient man sich zum Nachweis daher vorteilhafter der oben erwähnten Pinonsäure. 100 g Pinen werden mit 233 g Kaliumpermanganat und 3 l Wasser unter Eiskühlung geschüttelt. Aus der Oxydationslauge erhält man dann, nach Entfernung des nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffs und der entstandenen neutralen Produkte durch Ausschütteln mit Äther, beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Pinonsäure. Zum Nachweis von Pinen überhaupt genügt schon die Charakterisierung der Säure durch Darstellung des Semicarbazons (Smp. 204°). Will man dagegen aktives Pinen neben inaktivem feststellen, so ist es nötig, die Säure in reiner Form zu isolieren, was durch Fraktionieren im Vakuum (Sdp. 168° bei 12 mm Druck) in den meisten Fällen gelingt. Die Darstellung der bereits beschriebenen Derivate der Säuren

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **245** (1888), 253; **252** (1889), 130.

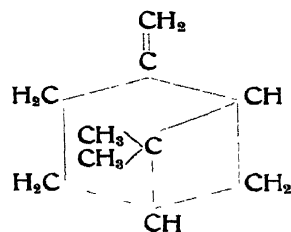
[2]) Tilden, Journ. chem. Soc. N. S. **15** (1877), 554; **85** (1904), 759. — Kremers, Pharm. Rundsch. (Neuyork) **13** (1895), 135. — Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 433.

und die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens vervollständigen den Nachweis.

Kleine Mengen α-Pinen lassen sich nach Agnew und Croad[1]) durch Oxydation mit Mercuriacetat zu Sobrerol (Smp. 131°) und 8-Oxycarvotanaceton (Smp. des Semicarbazons 175°) nachweisen.

β-Pinen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

β-Pinen (Nopinen) kommt neben α-Pinen in den Terpentinölen vor, außerdem auch im Kienöl, sibirischen Fichtennadelöl und Yu-Juöl. Ferner ist es nachgewiesen im Öl von *Agathis alba, Abies excelsa, A. pindrow,* im Sulfitterpentinöl, galizischen Kienöl, im Öl von *Pinus Lambertiana, P. edulis, P. longifolia, P. ponderosa, P. ponderosa scopulorum,* im Nadelöl von *P. palustris, P. halepensis, P. insularis, P. Gerardiana,* im Muskatnußöl, Seychellen-Zimtrindenöl, Citronenöl, Borneocampheröl, im Öl von *Canarium villosum, Leptospermum flavescens, Backhousia angustifolia,* im Corianderöl, Cuminöl, Galbanumöl, Ysopöl, spanischen Thymianöl, Schafgarbenöl, im Öl von *Artemisia campestris* var. *odoratissima* (?) (Gouftöl) und *A. tridentata.*

d-β-Pinen ist im Sulfatterpentinöl aufgefunden worden.

l-β-Pinen ist nachgewiesen in dem aus Splintholz gewonnenen Terpentin (Oregonbalsam) und dem Nadelöl der Douglasfichte, *Pseudotsuga Douglasii,* im Öl aus Nadeln und Rinde von *Abies concolor,* in den Nadelölen von *A. magnifica* und *A. pindrow,* im Öl aus Nadeln, Zweigen und Zapfen von *Pinus Lambertiana,* im Rottannenterpentin, im Terpentinöl von *Pinus clausa,* im Nadelöl von *P. heterophylla,* im Nadel- und Zapfenöl von *P. palustris,* und im Petitgrainöl.

Auf synthetischem Wege ist β-Pinen von Wallach[2]) dargestellt worden. Er ging von Nopinon aus, das er mit Bromessigester zu Nopinolessigester kondensierte, der durch Behandlung mit Acetanhydrid β-Pinen liefert.

---

[1]) Analyst **37** (1912), 295: Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 99.

[2]) Liebigs Annalen **363** (1908), 1.

Als Eigenschaften wurden ermittelt: Sdp. 164 bis 166°, $d_{15°}$ 0,8650, α_D —19°29′ (aus Ysopöl), $n_{D20°}$ 1,47548[1]).

Wallach[2]) bestimmte an zwei, zu verschiedenen Malen dargestellten, synthetischen Produkten: Sdp. 163 bis 164°, $d_{22°}$ 0,8675, α_D —22°5′, $n_{D22°}$ 1,4749. — Sdp. 162 bis 163°, $d_{22°}$ 0,8660, α_D —22°20′, $n_{D22°}$ 1,4724[2]).

Bei der Hydratation mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht aus β-Pinen in der Hauptsache Terpinen[3]). Dupont[4]) erhielt bei der Hydratation von β-Pinen mittels Essigsäure in Gegenwart von Benzolsulfosäure nur α-Terpineol und eine kleine Menge Borneol.

β-Pinen liefert kein Nitrosochlorid. Mit trocknem Chlorwasserstoff in ätherischer oder Eisessiglösung erhält man aus β-Pinen ein Gemenge von Dipentendichlorhydrat und Bornylchlorid. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Nitroso-β-Pinen, das bei der Reduktion in Amidoterebenten übergeht. Dieses gibt bei der Behandlung mit salpetriger Säure einen Alkohol, der bei der Oxydation mit Chromsäure Tetrahydrocuminaldehyd (Smp. des Semicarbazons 201 bis 203°) und Cuminsäure (Smp. 115°) liefert[5]). Von α-Pinen ist β-Pinen besonders leicht durch die Oxydationsprodukte zu unterscheiden. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht aus ihm, neben einem bei 76 bis 78° schmelzenden Glykol und neben Nopinon, als wichtigstes Produkt die durch ihr schwerlösliches Natriumsalz leicht zu isolierende, bei 126 bis 127° schmelzende Nopinsäure. Um β-Pinen nachzuweisen, oxydiert man am besten die zwischen 160 und 170° siedende Fraktion nach der von Wallach[6]) für die Darstellung des nopinsauren Natriums angegebenen Vorschrift.

Je 300 g Pinen werden mit einer Auflösung von 700 g Kaliumpermanganat in 9 l Wasser unter Zusatz von 150 g Natriumhydroxyd auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei erheblich, und die Oxydation ist in etwa 20 Minuten beendet, während ohne Zusatz von Alkali etwa 12 Stunden erforderlich sind, bis das Permanganat verbraucht ist. Nun wird nicht angegriffener Kohlenwasserstoff im Dampfstrome abgeblasen, vom

---

1) Bericht von Schimmel & Co., April 1908, 119.
2) Liebigs Annalen 363 (1908), 10.
3) Wallach, Liebigs Annalen 363 (1908), 1.
4) Chimie et Industrie 8 (1922), 555; Chem. Zentralbl. 1923, II. 1258.
5) Pesci und Bettelli, Gazz. chim. ital. 16 (1886), 337. — Wallach, Liebigs Annalen 346 (1906), 246.
6) Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 228.

Braunstein abfiltriert und die Oxydationsflüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure auf etwa 3 l eingedampft. Nach dem Erkalten kristallisiert nopinsaures Natrium aus, das abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt wird.

G. Brus[1]) fand, daß (beim Arbeiten ohne Zusatz von Alkali) die Ausbeute an Glykol und Nopinon um so größer, die an Nopinsäure um so kleiner ist, je schneller und bei je höherer Temperatur die Reaktion verläuft. Die Bildung von Nopinsäure wird begünstigt, wenn man in das Reaktionsgemisch unter kräftigem Schütteln Kohlensäure einleitet und auf diese Weise das entstehende, die Reaktion beschleunigende Kaliumhydroxyd sofort an die Säure bindet. Die Oxydation erfolgt dann bei einer Temperatur von unter 40° im Verlaufe von zwei Stunden. Die Ausbeute an Nopinsäure beträgt 35 bis 40 %.

Die freie Nopinsäure aus l-β-Pinen hat folgende Eigenschaften: Smp. 126°, $d_{17°}$ 0,781, $[\alpha]_D$ — 15,64° (in ätherischer Lösung).

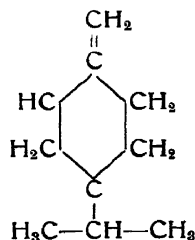
Zur weiteren Charakterisierung kann die Nopinsäure durch Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Permanganat in schwefelsaurer Lösung in Nopinon übergeführt werden, ein Keton, das zu verschiedenen interessanten Synthesen von Terpenen und Terpenabkömmlingen gedient hat. Von den Derivaten dieses Ketons sind zu erwähnen: das Semicarbazon vom Smp. 188°, die Benzylidenverbindung vom Smp. 106 bis 107° und die durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung des Ketons entstehende Verbindung $C_{18}H_{29}OCl_3$ vom Smp. 148°.

α-Pinen und β-Pinen können voneinander durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünntem Alkohol getrennt werden[2]).

Sabinen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Dieser dem β-Pinen in mancher Hinsicht ähnliche Kohlenwasserstoff ist in der rechtsdrehenden Form im Sadebaumöl, im indischen Wacholderöl, im Pileaöl und im Öl von *Cupressus torulosa* aufgefunden worden. l-Sabinen kommt auch im Sadebaumöl und im Öl von *Xanthoxylum budrunga* vor; es ist identisch mit dem Xanthoxylen Semmlers[3]). i-Sabinen bildet einen Bestandteil des

CH_2
‖
C
HC CH₂
H₂C CH₂
C
|
$H_3C—CH—CH_3$

[1]) Compt. rend. **179** (1924), 501; Chem. Zentralbl. **1924**, II. 2519.

[2]) Austerweil, Chem. Ztg. **50** (1926), 5. — D.R.P. 427418. Chem. Zentralbl. **1926**, II. 1100.

[3]) Simonsen u. Rau, Indian Forest Rec. **9** (1922), 111; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 86.

Öls von *Murraya Koenigii.* Keine Angaben über die optische Drehung finden sich bei dem im Ceylon-Cardamomenöl, Majoranöl, im Shô-Gyuöl und in den Ölen von *Thuja gigantea* und *Mosla japonica* (?) aufgefundenen Sabinen.

Als Konstanten für Sabinen sind angegeben: Sdp. 162 bis 166°, $d_{20°}$ 0,840, $\alpha_D + 63°$, n_D 1,466.[1]) Sdp. 163 bis 165°, $d_{20°}$ 0,842, $\alpha_D + 67,5°$, n_D 1,4678.[2])

Schimmel & Co. ermittelten bei der Fraktionierung einer größeren Menge Sabinens aus Sadebaumöl folgende Eigenschaften:

20 % vom Sdp. 162 bis 163°, $d_{15°}$ 0,8481, $\alpha_D + 59° 30'$,
49 % „ „ 163 „ 164°, $d_{15°}$ 0,8480, $\alpha_D + 63° 50'$,
31 % „ „ 164 „ 165°, $d_{15°}$ 0,8482, $\alpha_D + 68° 54'$.

Ein aus Sabinaketon über Methylsabinaketol dargestelltes synthetisches Sabinen[3]) hatte die Eigenschaften: Sdp. 163° (750 mm), $d_{18°}$ 0,8455, n_D 1,46681.

Das von Agnew und Croad[4]) im Sadebaumöl gefundene l-Sabinen zeigte: Sdp. 162 bis 166°, $d_{20°}$ 0,8468, $[\alpha]_{D15°} - 42,5°$.

Besonders hervorzuheben ist das niedrige spezifische Gewicht, durch das sich Sabinen von ähnlich siedenden Kohlenwasserstoffen unterscheidet.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht Sabinen in Terpinen über, mit Halogenwasserstoff entstehen die betreffenden Terpinendihalogenhydrate, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte bilden sich aus Sabinen aktives Terpinenol-4 und Terpinenterpin (s. u. Terpinenol). Bei der Reduktion nach Paal erhält man aus Sabinen Dihydrosabinen $C_{10}H_{18}$. Die Oxydation mit Permanganat verläuft analog wie beim β-Pinen. Das bei 54° schmelzende und unter 15 mm Druck bei 148 bis 150° siedende Sabinenglykol hat Semmler zum Nachweis von Sabinen benutzt. Einfacher und sicherer ist jedoch der von Wallach empfohlene Nachweis mittels des bei der Oxydation in Gegenwart von freiem Natriumhydroxyd entstehenden schwerlöslichen sabinensauren Natriums[5]). Die

---

[1]) Semmler, Berl. Berichte **33** (1900), 1464.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **350** (1906), 163.

[3]) C. Drotschmann, Inauguraldissertation, Breslau **1924**; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 173.

[4]) Analyst **37** (1912), 295; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 99.

[5]) Wallach, Liebigs Annalen **359** (1908), 266.

freie Sabinensäure schmilzt bei 57°. Genau wie Nopinsäure läßt sie sich zu einem Keton $C_9H_{14}O$, dem Sabinaketon, oxydieren, das ebenfalls als Ausgangsmaterial für Synthesen in der Terpenreihe Verwendung gefunden hat. Das Semicarbazon schmilzt bei 141 bis 142°. Mit Chlorwasserstoff entsteht aus Sabinaketon in methylalkoholischer Lösung ein Monohydrochlorid $C_9H_{15}OCl$ mit dem Smp. 77 bis 78°, während in Eisessiglösung eine Verbindung $C_{18}H_{29}OCl_3$ vom Smp. 124° erhalten wird. Natriumhypobromit oxydiert das Sabinaketon zu Thujadicarbonsäure, deren Schmelzpunkt bei 142 bis 143° liegt.

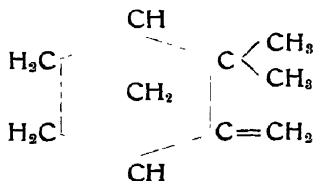
Durch Oxydation von Sabinen mit Chromylchlorid in der Kälte erhielten Henderson, Robertson und Brown[1]) die feste Additionsverbindung $C_{10}H_{16}2CrO_2Cl_2$, ein graues Pulver, das sich in feuchter Luft und mit Wasser zersetzt.

Bei langsamer Oxydation von Sabinen in Eisessiglösung mit 30%iger wäßriger Wasserstoffsuperoxydlösung entstehen nach Henderson und Robertson[2]) zwei isomere Verbindungen von der Formel $C_{10}H_{16}O(OH_2)$ (Smp. 172 und 174°), anscheinend Sabinenglykolanhydride.

Camphen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Camphen ist der einzige im festen Zustande in der Natur vorkommende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$; trotzdem ist es nur selten gelungen, ihn aus einem ätherischen Öl als kristallisierten Körper abzuscheiden. In dieser Form ist l-Camphen aus dem sibirischen Fichtennadelöl isoliert worden; auch aus dem Vorlauf des Ceylon-Citronellöls konnten Schimmel & Co. festes Camphen gewinnen. Der Kohlenwasserstoff findet sich im Pflanzenreich in beiden optisch aktiven Modifikationen:

CH
H_2C — $C<(CH_3)_2$
CH_2
H_2C — $C{=}CH_2$
CH

Als d-Camphen (Austracamphen Berthelots) im Cypressenöl, sibirischen Fichtennadelöl, Blätteröl von *Alpinia nutans,* Ingweröl, Muskatnußöl, Campheröl, Citronen- und Apfelsinen-

---

[1]) Journ. chem. Soc. **121** (1922), 2717.

[2]) Ebenda **123** (1923), 1849.

Petitgrainöl, süßen Orangenblütenöl, Öl von *Eucalyptus globulus* und Spiköl;

als l-Camphen (Terecamphen Berthelots)[1]) im Öl der Nadeln von *Abies concolor,* der Zapfen von *Pinus Lambertiana, P. palustris,* der Nadeln und Zweige von *P. palustris, P. contorta, P. heterophylla,* im Terpentinöl von *P. clausa,* im amerikanischen und russischen Terpentinöl, Öl der Zweige von *Juniperus phoenicea,* Ceylon-Citronellöl, Öl von *Cymbopogon caesius,* Scheihöl, Citronenöl, Neroliöl (?), Baldrianöl, Kessoöl, Öl von *Artemisia herba-alba* und von *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum.*

Außerdem wurde Camphen gefunden im Kopalöl von *Agathis alba,* in der Harzessenz, im Douglasfichtenöl, galizischen Kienöl, Wacholderbeeröl, Wacholderrindenöl (?), im Beerenöl von *Juniperus excelsa,* japanischen Terpentinöl, Yellow Pineöl, im Öl der Wurzelstöcke von *Pinus silvestris* und *P. nigra,* im Aburachanöl, im Öl von *Monodora grandiflora,* im Calmusöl, japanischen Zimtöl, Seychellen-Zimtrindenöl, im Öl von *Cinnamomum glanduliferum* (?), *Lindera praecox, Liquidambar formosana, Orixa japonica,* Bergamottöl, Weihrauchöl, Öl von *Rhus cotinus,* im Borneocampheröl, Fenchelöl, Öl der Früchte von *Selinum Monnieri,* Öl der Blätter und Zweige von *Vitex trifolia,* Öl von *Meriandra dianthera,* Ysopöl, Rosmarinöl, spanischen Thymianöl, Costuswurzelöl und Yu-Juöl.

Künstlich erhält man Camphen auf verschiedene Weise, hauptsächlich durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Bornylchlorid oder -bromid (aus Pinen oder Borneol); am bequemsten bereitet man es aus Isoborneol durch Wasserentziehung mit Zinkchlorid, doch erhält man auf diesen Wegen meist auch Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe.

Gurwitsch[2]) erhielt Camphen aus Pinen durch Einwirkung von Floridin (Floridaerde) unter Kühlung. Nach Umkristallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 48 bis 50°.

Chlorfreies, festes Camphen gewinnt man nach E. Meyer und W. Claasen[3]), indem man die Alkalisalze niederer Fett-

---

[1]) Als Terecamphen wird mitunter auch jedes aus Pinenchlorhydrat dargestellte Camphen bezeichnet.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **107** (1923), 235.

[3]) D. R. P. 418057 (1924); Chem. Zentralbl. **1926**, I. 234.

säuren in Gegenwart von Phenolen oder Naphtholen auf Pinenchlorhydrat einwirken läßt. Zum Beispiel wird ein Gemisch von technischem Phenol, geschmolzenem Kaliumacetat und Pinenchlorhydrat bis zur beendeten Umsetzung unter gutem Rühren am Rückflußkühler erhitzt und hierauf aus dem Ölbad das Camphen zusammen mit der freigewordenen Essigsäure überdestilliert, bis sämtliches Camphen übergegangen ist. Beim Versetzen des Destillats mit Kaliumcarbonatlösung scheidet sich das Camphen in einer Ausbeute von 96 % der Theorie über der Salzlösung ab.

Camphen stellt eine weiße, krümelig-kristallinische, schwach campherartig riechende Masse dar, die zur Sublimation neigt, sonst aber gegen Luft und Licht bedeutend beständiger ist, als die übrigen Terpene. Da es in festem Zustande erhalten wird und durch Lösen in Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser von flüssigen Beimengungen befreit werden kann, so ist es eines der wenigen Terpene, die in ziemlicher Reinheit darstellbar sind.

Als Konstanten werden folgende angegeben:

Für Camphen aus Borneol-Bornylchlorid:
Smp. 48 bis 49°, Sdp. 160 bis 161°[1]; $d_{48°}$ 0,850, $n_{D48°}$ 1,4555[2]; Smp. 53,5 bis 54°, $d_{4°}^{58,6°}$ 0,83808, $n_{D58,6°}$ 1,45314[3];

für Camphen aus Pinen-Bornylchlorid:
Smp. 51 bis 52°, Sdp. 158,5 bis 159,5°, $d_{4°}^{54°}$ 0,84224, $n_{D54°}$ 1,45514[4];

für Camphen aus Isoborneol:
Smp. 50°, Sdp. 159 bis 160°[5], 56° bei 15 mm.

Nach Aschan[6] zeigten absolut reine Camphenproben folgende Eigenschaften:

I. Aus dem Hydrochlorid des amerikanischen Terpentinöls: Smp. 43 bis 43,5°, Sdp. 158 bis 158,5°, $d_{4°}^{50°}$ 0,8486, $[\alpha]_{D16°}$ + 17,95° (20,025 %ige Benzollösung), $n_{D50°}$ 1,46048.

---

[1] Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 234.
[2] Wallach, ebenda **245** (1888), 210.
[3] Brühl, Berl. Berichte **25** (1892), 164.
[4] Brühl, ebenda **25** (1892), 162.
[5] Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 8.
[6] Liebigs Annalen **398** (1913), 299.

II. Aus dem Hydrochlorid des griechischen Terpentinöls: Smp. 46 bis 47°, Sdp. 157,2 bis 157,9° (742 mm), $d_{4°}^{50°}$ 0,8446, $[\alpha]_{D20°}$ + 74,55° (50,065 %oige Lösung in Benzol), $n_{D50°}$ 1,45641.

Das spezifische Gewicht und der Brechungsindex des Camphens würde, bezogen auf eine Temperatur von 20°, einem Wert für d von etwa 0,870 und für n_D von etwa 1,470 entsprechen.

Tsakalotos und Papaconstantinou[1]) geben für reines d-Camphen an: Smp. 42,7°, Sdp. 157,6° (745 mm), $[\alpha]_{D25°}$ + 83,5° (10 %oige Lösung in Alkohol) und $[\alpha]_{D28°}$ + 84,05° (10 %oige Lösung in Benzol).

Das Drehungsvermögen des künstlich aus Pinen- oder Borneol-Bornylchlorid dargestellten Kohlenwasserstoffs schwankt je nach dem Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials und nach der Höhe und Dauer der bei der Umsetzung angewendeten Temperatur; so erhielten Bouchardat und Lafont[2]) bei der Umsetzung von l-Pinen-Bornylchlorid ($[\alpha]_D$ — 28° 30′) mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung bei 150 bis 170° Kohlenwasserstoffe, deren Rotationsvermögen $[\alpha]_D$ zwischen — 80° 37′ und — 30° 30′ lag.

Für ein aus Borneol-Bornylchlorid gewonnenes d-Camphen beobachtete Kachler[3]) $[\alpha]_{D65°}$ + 20° (100,3 mm).

Camphen lagert sich nicht so leicht in Isomere um wie andere Terpene; zwar wird es auch durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur oder durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln wie Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid oder konzentrierter Schwefelsäure verändert, es entstehen aber dabei Zersetzungsprodukte, welche nicht der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechen.

Als Terpen mit einer Doppelbindung liefert Camphen Additionsprodukte, sowohl mit Halogenen (Smp. des Dibromids 91 bis 91,5°), als auch mit Halogenwasserstoffen, dagegen nicht mit Nitrosylchlorid; jedoch sind einige teils direkt, teils auf Umwegen gewonnene Verbindungen des Camphens mit Oxyden des Stickstoffs bekannt.

Das wahre, bisher unbekannte Camphenchlorhydrat, d. h. das primäre Salzsäureadditionsprodukt des Camphens, entsteht aus

---

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. VII. **14** (1916), 97.

[2]) Compt. rend. **104** (1887), 694; Bull. Soc. chim. II. **47** (1887), 439.

[3]) Liebigs Annalen **197** (1879), 97.

diesem beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung, wobei man sorgfältig einen Überschuß an Säure vermeiden muß[1]). Es bildet schneeweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 125 bis 127°, besitzt einen starken mentholartigen Geruch und ist nur kurze Zeit unverändert haltbar; es kann auch nicht ohne weitgehende Veränderung umkristallisiert werden.

Leitet man in eine ätherische Camphenlösung überschüssige Salzsäure, so bildet sich Isobornylchlorid vom Smp. 158°, das früher irrtümlich als Camphenchlorhydrat bezeichnet wurde. Es entsteht außerdem durch Umlagerung des wahren Camphenchlorhydrats, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Borneol oder durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Isoborneol mit Salzsäure. Isobornylchlorid ist stereoisomer mit Bornylchlorid (= Pinenchlorhydrat) vom Smp. 125 bis 127°.

Oxydationsmittel, wie Permanganat, Salpetersäure, Chromsäuregemisch und Ozon wirken nicht in gleicher Weise auf den Kohlenwasserstoff ein. Aschan[2]) erhielt bei der Oxydation von Camphen verschiedenster Herkunft mit Kaliumpermanganat (und zwar die einzelnen Reaktionsprodukte immer in den gleichen Mengenverhältnissen) als Hauptprodukt Camphensäure, nebenbei entstanden Camphenilon, Camphenglykol, Camphenilsäure und wasserlösliche Säuren. Als Nebenprodukt tritt bei der Oxydation des Camphens nach Komppa[3]) Ketopinsäure auf, die bei 233,5 bis 234,5° schmilzt.

Salpetersäure oxydiert Camphen zur dreibasischen Camphoylsäure (Marsh und Gardner), $C_{10}H_{14}O_6$ (Bredt's Carboxyapocamphersäure, Smp. 202°); daneben entstehen geringe Mengen Camphenilon, $C_9H_{14}O$; Chromsäuregemisch liefert in der Hauptsache Campher neben wenig Camphersäure und anderen Produkten. Durch Oxydation mit Ozon gelangt man zu Camphenilon.

Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erhielten Henderson und Sutherland[4]) als Hauptprodukt eine einbasische Säure von der Formel $C_9H_{15} \cdot CO_2H$ (Smp. 95°), die sie zunächst Camphylsäure nannten, später aber als Camphenansäure[5])

---

[1]) Meerwein u. van Emster, Berl. Berichte **53** (1920), 1815.
[2]) Liebigs Annalen **383** (1911), 39.
[3]) Berl. Berichte **44** (1911), 863.
[4]) Journ. chem. Soc. **99** (1911), 1539.
[5]) Proceed. chem. Soc. **27** (1911), 279.

bezeichneten, da der erste Name bereits für eine andere Säure von Perkin eingeführt ist. Außerdem bildeten sich als Oxydationsprodukte Camphenilon, Isocamphenilanaldehyd, eine Verbindung $C_9H_{16}O_2$, Camphenglykol und ein bei 69° schmelzender Körper.

Bei der Reduktion des Camphens erhielt Lipp[1]) zwei Isomere, ein flüssiges Isocamphan und eine feste Modifikation vom Smp. 65 bis 67°.

Alle diese Derivate eignen sich aber nicht gut zur Charakterisierung des Camphens. Hat man schon ziemlich reine, stark camphenhaltige Fraktionen, so kann man den Kohlenwasserstoff in Gestalt seines Chlorhydrats (siehe S. 361) abscheiden; besser aber ist Camphen durch die Überführung in Isoborneol nachzuweisen. Nur wenn neben dem Camphen Pinen in größerer Menge vorhanden ist, läßt sich der Nachweis auch auf diese Weise schlecht führen, weil das mit dem Isoborneol zugleich entstehende inaktive Terpineol ersteres in Lösung erhält und eine Trennung des Gemisches nur unvollkommen gelingt.

Zur Umwandlung des Camphens in Isoborneol[2]) werden 100 T. Camphenfraktion mit 250 T. Eisessig und 10 T. 50 %iger Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln 2 bis 3 Stunden lang auf 50 bis 60° erwärmt; das anfangs in zwei Schichten getrennte Gemisch wird schließlich homogen und nimmt schwach rötliche Färbung an. Nach beendeter Reaktion scheidet man das gebildete Acetat durch Wasser ab, wäscht es wiederholt und verseift es durch Erwärmen mit einer Auflösung von 50 g Kalihydrat in 250 g Alkohol. Nach Entfernung des Alkohols fällt das Isoborneol auf Zusatz von Wasser zum Rückstande als krümelige Masse aus, die durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wird. Der Schmelzpunkt des Isoborneols liegt bei 212°; die Bestimmung muß jedoch wegen der außerordentlichen Sublimationsfähigkeit des Isoborneols im beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhrchen vorgenommen werden. Zur weiteren Charakterisierung des Isoborneols kann auch noch seine Bromalverbindung vom Smp. 71 bis 72° herangezogen werden, die allerdings schwer kristallisiert und daher nicht recht geeignet zum Nachweis ist.

---

[1]) Liebigs Annalen **382** (1911), 265.

[2]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 1. — Neben Isoborneol bildet sich auch etwas Borneol. Aschan, Berl. Berichte **40** (1907), 4923.

Zu bemerken ist, daß dieses Isoborneol stets auch Borneol (gegen 20 %) enthält. Die Phenylurethane beider Alkohole schmelzen bei 138 bis 139°.

Während man früher annehmen mußte, daß Camphen in verschiedenen Modifikationen vorkomme[1], ist Aschan[2] auf Grund seiner Untersuchungen der Ansicht, daß das Camphen ein einheitlicher Körper ist. Ebenso glaubt Lipp[3], durch seine Versuche die Einheitlichkeit des Camphens aus Isoborneol bewiesen zu haben.

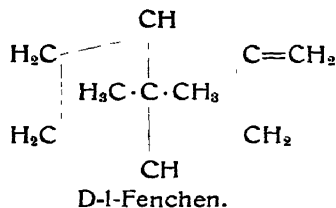
Fenchen.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Ein strikter Beweis dafür, daß sich Fenchen in ätherischen Ölen findet, ist bisher noch nicht erbracht worden, man hat nur aus der Bildung von Fenchylalkohol aus Terpenfraktionen, die um 160° siedeten, auf das Vorkommen von Fenchen geschlossen; so erhielten Bouchardat und Tardy[4] aus einem Öl von *Eucalyptus globulus* ein Terpen, das beim Erhitzen mit Benzoesäure Fenchylalkohol lieferte. Als dieselben Autoren französisches Terpentinöl mit Schwefelsäure (1/10 seines Gewichts) versetzten und dann das Reaktionsprodukt mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 150° erhitzten, entstand u. a. ein ziemlich lösliches Kaliumsalz, das durch Zusatz von Wasser in Kaliumbisulfat und d-Fenchylalkohol zerfiel[5]. Da nach Austerweil[6] sowohl aus α- wie aus β-Pinen beim Erhitzen mit organischen Säuren Fenchen und Fenchenderivate entstehen, so ist die Fenchylalkoholbildung beim Eucalyptusöl wahrscheinlich auf das anwesende Pinen zurückzuführen. Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch Fenchen unter

```
              CH
H₂C-- -- --   |        C=CH₂
   |          |
   |    H₃C·C·CH₃
   |          |
H₂C           |        CH₂
              CH
```

D-l-Fenchen.

---

[1] Wallach, Liebigs Annalen 357 (1907), 79.
[2] Ebenda 383 (1911), 1.
[3] Ebenda 382 (1911), 265.
[4] Compt. rend. 120 (1895), 1418.
[5] Ebenda 125 (1897), 113.
[6] Chem.-Ztg. 50 (1926), 5; Chem. Zentralbl. 1926, I. 2050.

die natürlich vorkommenden Terpene einzureihen ist, weshalb es auch hier kurz erwähnt werden möge.

Künstlich ist Fenchen durch Wasserentziehung aus Fenchylalkohol oder durch Salzsäureabspaltung aus Fenchylchlorid dargestellt worden[1]; auch wurde es aus Nopinon, einem Abbauprodukte des β-Pinens, auf synthetischem Wege gewonnen[2]. Durch Umsetzung von Fenchylamin mit salpetriger Säure erhielt Wallach[3] in der Hauptsache ein bei 156 bis 157° siedendes Fenchen mit den Konstanten: d_{19° 0,869, α_D —32° 12′, n_{D19° 1,4724.

Durch eine Totalsynthese des α-Fenchens haben Komppa und Roschier[4] die oben angeführte, von Wallach aufgestellte Fenchen-Formel sichergestellt. Sie gingen vom rac.-α-Fenchocamphoron aus, das sie mit Methylmagnesiumjodid in trockenem Äther behandelten. Bei der Hydrolyse des Reaktionsproduktes erhielten sie einen Alkohol, der bei der Destillation unter Atmosphärendruck Wasser abspaltete unter Bildung von rac.-α-Fenchen[5]) vom Sdp. 154 bis 156°; $d\frac{20^\circ}{4^\circ}$ 0,8660; n_{D20° 1,47045.

Die Isomerieverhältnisse sind bei diesem Kohlenwasserstoff sehr kompliziert, und kaum eins der auf verschiedene Weise erhaltenen Fenchene dürfte ein einheitlicher, reiner Kohlenwasserstoff gewesen sein. Selbst bei gleichmäßiger Darstellungsweise ergaben sich Schwankungen in den Konstanten, besonders im Drehungsvermögen. Neben semicyclischen Fenchenen existieren auch solche mit der doppelten Bindung im Ring, deren Siedepunkt bedeutend tiefer liegt. Für das nur in flüssigem Zustande bekannte, im Geruch an Camphen erinnernde Fenchen sind als Konstanten ermittelt:

Sdp. 154 bis 155°, d_{18° 0,8660, n_{D18° 1,4693.
Sdp. 155 bis 156°, d_{18° 0,8670, n_{D18° 1,47047[6], $\alpha_D \pm 21°$[7].

Bei wiederholten Versuchen ist im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden worden: Sdp. 154 bis 156° (765 mm), d_{15° 0,8660 bis 0,8665, n_{D16° 1,46733 bis 1,46832.

---

[1] Wallach, Liebigs Annalen **263** (1891), 149.
[2] Wallach, ebenda **357** (1907), 53; **363** (1908), 3.
[3] Ebenda **362** (1908), 180.
[4] Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. Bd. X **3** (1916), 3; Chem. Zentralbl. **1917**, I. 751.
[5] Vgl. auch Komppa, Zeitschr. f. angew. Chem. **39** (1926), 952.
[6] Wallach, Liebigs Annalen **300** (1898), 313.
[7] Wallach, ebenda **302** (1898), 376.

Aus dem oben erwähnten l-Fenchen (α_D — 32° 12′) stellte Wallach[1]) ein rechtsdrehendes Dibromid dar, das bei 87 bis 88° schmolz und die spez. Drehung + 42,83° zeigte. Ein aus d-Fenchen erhaltenes Dibromid (das Fenchen war aus l-Fenchon aus Thujaöl dargestellt) schmolz gleichfalls bei 87 bis 88°. Ein Gemisch gleicher Teile der Bromide zeigte nach dem Umkristallisieren den Smp. 62°[2]).

Sonst gibt Fenchen aber weder mit Halogenen noch mit Halogenwasserstoffen oder Nitrosylchlorid charakteristische Additionsprodukte, die zum Nachweis herangezogen werden könnten; dagegen läßt es sich in derselben Weise, wie beim Camphen angegeben ist, mit Eisessig und Schwefelsäure zu einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Isofenchylalkohol (Smp. 61,5 bis 62°), hydratisieren, der mit Phenylisocyanat ein bei 106 bis 107° schmelzendes Phenylurethan liefert[3]).

Aus den semicyclischen Fenchenen entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxyfenchensäuren, die durch schwerlösliche Natriumsalze ausgezeichnet sind.

Isofenchen. Das von Bertram und Helle[4]) aus Isofenchylalkohol erhaltene Isofenchen wurde von Wallach[5]) als D-d-Fenchen erkannt.

Mit Isofenchen identisch sind Isofenchylen, Fenchylen und δ-Fenchen.

c) Terpene unbekannter Konstitution.

Dacryden.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Gew. 136.

Dieses bisher unbekannte Terpen bildet den Hauptbestandteil des Öles von *Dacrydium Franklinii*[6]). Das Dacryden siedet bei 165 bis 166° (korr.); $d_{22°}$ 0,8524; α_D + 12,3°; $n_{D22°}$ 1,4749; es gibt ein Nitrosochlorid vom Smp. 120 bis 121°.

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **362** (1908), 182.

[2]) Ebenda 199.

[3]) Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 293; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 55; April **1900**, 57.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 303.

[5]) Liebigs Annalen **362** (1908), 193.

[6]) Baker u. Smith, A Research on the Pines of Australia, Sydney 1910, S. 397.

Terpen aus Evodia rutaecarpa.

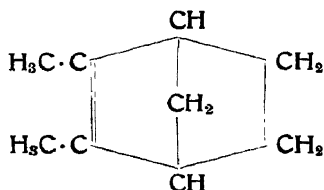
Aus dem flüchtigen Öl der Früchte von *Evodia rutaecarpa* haben Asahina und Kashiwaki[1]) ein neues Terpen isoliert, das sie Evoden nennen. Bei der Reaktion mit Hilfe von Platinschwarz liefert es Dimethyloctan, woraus seine Verwandtschaft mit Myrcen hervorgeht; es bildet ein Dihydroprodukt, dessen Tetrabromid flüssig bleibt, während das Tetrabromid des Dihydromyrcens bei 88° schmilzt. Das Evoden siedet bei 67° (20 mm); d 0,799; n 1,4843.

Die Benennung Evoden für das neue Terpen ist unzulässig, denn schon 1911 haben Semmler und Schoßberger[2]) ein neues Sesquiterpen aus dem Öl von *Xanthoxylum Aubertia* Evoden genannt. (Vgl. S. 376.)

d) Reihe niederer Terpen-Homologer.

Santen = Norcamphen.

C_9H_{14}. Mol.-Gew. 122.

Es sei hier eines mehrfach aufgefundenen Kohlenwasserstoffs, des Santens, gedacht, der seiner Zusammensetzung nach ein niederes homologes Terpen darstellt. Sein Vorkommen wurde beobachtet im ostindischen Sandelholzöl, im sibirischen Fichtennadelöl, im Nadelöl der deutschen und schwedischen Fichte oder Rottanne und im deutschen Edeltannennadelöl.

Als Konstanten werden angegeben: Sdp. 31 bis 33° (9 mm), $d_{20°}$ 0,863, $\alpha_D \pm 0°$, n_D 1,46658[3]). Sdp. 140°, $d_{15°}$ 0,8698, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D19,2°}$ 1,46960[4]).

Durch Hydratation mit Eisessig-Schwefelsäure nach dem Verfahren von Bertram geht der Kohlenwasserstoff in einen bicyclischen gesättigten Alkohol, das Santenol (π-Norborneol,

---

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan; Pharm. Weekblad **1916**, 181; Apotheker-Ztg. **31** (1916), 115.

[2]) Berl. Berichte **44** (1911), 2885.

[3]) Semmler, Berl. Berichte **40** (1907), 4595.

[4]) Aschan, Berl. Berichte **40** (1907), 4920.

Sdp. 195 bis 196°; Smp. 97 bis 98°) über. Durch Salzsäureabspaltung aus dem durch Chlorierung des Norborneols dargestellten Norbornylchlorid bezw. Norisobornylchlorid erhielt Semmler[1]) Norcamphen, das sich als identisch mit Santen erwies.

Santen bildet mit Aschans Oxoniumreagens[2]) ein Gemisch von α- und β-Santenol. Die Bildung des Santens durch Wasserabspaltung aus α- und β-Fenchocamphorol[3]) erfolgt durch Erhitzen dieses Alkohols mit wasserfreiem Kaliumbisulfat im Kohlensäurestrom auf 190°; $d_{4°}^{17°}$ 0,8720; α_D 0°; $n_{D17°}$ 1,4657; Sdp. 140 bis 142°. Ruzicka und Liebl[4]) gewannen Santen auch durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat aus Santenol.

Charakteristische Derivate sind das Nitrosochlorid, Smp. 109 bis 110°, das Chlorhydrat, Smp. 80 bis 81°, das Tribromid, Smp. 62 bis 63°, und das Nitrosit, Smp. 124 bis 125°. Zum Nachweis wird von Semmler das Tribromid vorgeschlagen, das jedoch nach Aschans Beobachtungen bei der Darstellung aus Santenen verschiedener Herkunft wechselnde Schmelzpunkte aufweisen soll. Das Nitrosit hält Aschan zum Nachweis für besser geeignet. Als weiteres Derivat zur Identifizierung führen Semmler und Bartelt[1]) das Santenglykol (Smp. 197°; Sdp. 135° bei 10 mm) an, das durch vorsichtige Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhalten wird.

D. Sesquiterpene.

Neben den Terpenen $C_{10}H_{16}$ finden sich in den höher — und zwar zwischen 250 und 280° — siedenden Fraktionen vieler ätherischen Öle andere, der Formel $C_{15}H_{24}$ entsprechende, Sesquiterpene genannte Kohlenwasserstoffe, von denen eine große Anzahl isoliert, die zum Teil neuerdings genauer untersucht worden sind.

Einige Öle bestehen fast ausschließlich aus Sesquiterpenen, meistens spielen sie aber in den Ölen, wenigstens was den

---

[1]) Berl. Berichte 41 (1908), 128.

[2]) Siehe S. 313.

[3]) Ruzicka u. Liebl, Helvet. chim. acta 6 (1925), 267.

[4]) Berl. Berichte 41 (1908), 866.

Geruch anbetrifft, nur eine nebensächliche Rolle; sie werden so oft angetroffen, daß sie zu den am häufigsten vorkommenden Bestandteilen der ätherischen Öle gezählt werden müssen.

Auch künstlich sind Sesquiterpenkohlenwasserstoffe aus den sie in den ätherischen Ölen vielfach begleitenden Alkoholen $C_{15}H_{26}O$ dargestellt worden, die zu ihnen in demselben Verhältnis stehen wie z. B. Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$.

Die Siedetemperatur der Sesquiterpene liegt im allgemeinen zwischen 250 und 280°, ihre Dichte zwischen 0,84 und 0,93, in der Regel über 0,90; sie sind meist ein wenig gefärbt und dickflüssiger als die Terpene, sind von schwachem Geruch, verharzen z. T. ebenso leicht wie die Terpene und lösen sich schwer in Alkohol. Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren sie Halogene, Halogenwasserstoff, NOCl, N_2O_3 und N_2O_4, vereinzelt damit kristallisierte Verbindungen bildend, die zur Identifizierung benutzt werden können.

Man unterscheidet 1. aliphatische, 2. monocyclische, 3. bicyclische, 4. tricyclische Sesquiterpene, mit 4, 3, 2 und 1 Doppelbindung; die Gruppen 3 und 4 zerfallen noch in Untergruppen.

			$d_{15°}$	n_D	Mol.-Refr.
1. aliphatische	$/\overset{=}{_4}$	etwa	0,84 bis 0,86	1,53	69,5
2. monocyclische	$/\overset{=}{_3}$	„	0,871 bis 0,89	1,49	67,76
3. bicyclische	$/\overset{=}{_2}$	„	0,90 bis 0,92	1,50 bis 1,51	66,15
a) Caryophyllengruppe		„	0,90		
b) Cadinengruppe		„	0,917		
4. tricyclische	$/\overset{=}{_1}$	„	0,910 bis 0,935	1,49 bis 1,50	64,45
a) d-Santalengruppe		„	0,91		
b) Cedrengruppe		„	0,935		
c) Copaengruppe		„	0,91		

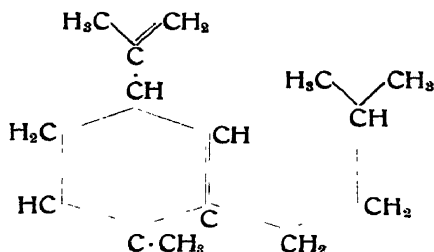
Was die Konstitution der Sesquiterpene anbetrifft, so hatte Wallach[1]) schon 1887 die Vermutung ausgesprochen, daß einzelnen dieser Kohlenwasserstoffe ein naphthalinähnliches Skelett zugrunde liege, und Semmler[2]) hatte bereits naphthalinähnliche Formeln aufgestellt, doch ist der erste Konstitutions-

[1]) Liebigs Annalen **239** (1887), 49.
[2]) Berl. Berichte **36** (1903), 1037.

beweis für ein Sesquiterpenderivat, das aliphatische Farnesol, $C_{15}H_{26}O$, erst 1913 von Kerschbaum[1]) geführt worden.

Sesquiterpene lassen sich zu Terpenen und wahrscheinlich auch zu Isopren aufspalten; so erhielten Semmler und Jacubowicz[2]) aus β-Gurjunen Terpinen.

Die erste Synthese eines tricyclischen Sesquiterpens gelang Wallach[3]), der durch Wasserabspaltung aus dem Dicyclopentylcyclopentanol, $C_{15}H_{26}O$, das Dicyclopentylcyclopenten, $C_{15}H_{24}$ darstellte. Kurz darauf haben Semmler und Jonas[4]) die Synthese eines monocyclischen Sesquiterpens ausgeführt, indem sie durch Erhitzen von Myrcen mit Isopren im Einschmelzrohr Cycloisoprenmyrcen gewannen.

Wenn es sich gleichzeitig um Konstitutionsbestimmungen handelt, so ist die Synthese mit Hilfe der Grignardschen Reaktion ein sicherer Weg. Sie wurde von Semmler, Jonas und Rönisch[5]) angewandt, die durch Einwirkung von Isoamylmagnesiumjodid auf d-Carvon eine Verbindung $C_{15}H_{26}O$ erhielten, die sofort Wasser abspaltete unter Bildung eines monocyclischen Sesquiterpens, des Isoamyl-α-dehydrophellandrens.

Isoamyl-α-dehydrophellandren.

Eine dankenswerte Bereicherung unserer Kenntnisse über die Konstitution der Sesquiterpene haben uns die wertvollen Arbeiten L. Ruzickas[6]) und seiner Mitarbeiter gebracht, die in zahlreichen Abhandlungen seit 1921 in der Zeitschrift Helvetica chimica acta erschienen sind.

Ruzicka stellt die Theorie auf, daß alle Terpene, Sesquiterpene und Diterpene bis zum Kautschuk durch Aneinanderlagerung von Isopren-(C_5H_8)-Molekülen gebildet werden. Vgl.

---

[1]) Berl. Berichte 46 (1913), 1732.

[2]) Ebenda 47 (1914), 2252.

[3]) Liebigs Annalen 389 (1912), 183.

[4]) Berl. Berichte 46 (1913), 1569.

[5]) Ebenda 46 (1913), 1569; 47 (1914), 2080.

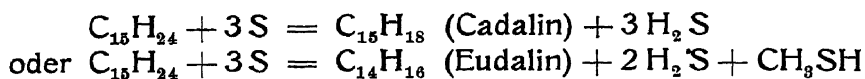
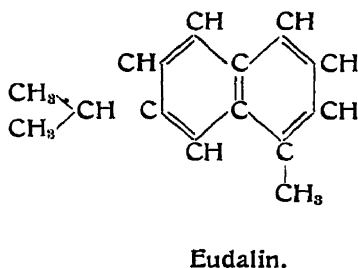
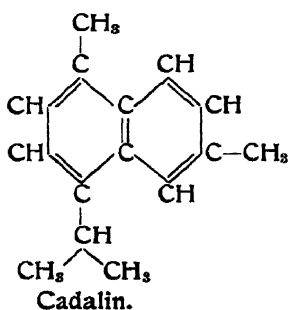
[6]) Eine gute Übersicht über die bis 1923 erschienenen Arbeiten Ruzickas gibt Klingemann in Zeitschr. f. angew. Chem. 36 (1923), 317.

auch S. 303. Durch verschiedenartige Zusammenlegung der Isopren-Teile entstehen die einzelnen Verbindungen. Hierdurch wird auch das regelmäßige Auftreten der Isopropylgruppe erklärt. Ist die Theorie richtig, so kommen nur Formeln inbetracht, die der so erfolgten Entstehung der Terpenverbindungen Rechnung tragen.

Als außerordentlich fruchtbar hat sich eine Reaktion erwiesen, die Ruzicka zur Konstitutionsermittlung der Sesquiterpene anwandte. Er dehydrierte sie durch Erhitzen mit Schwefel und erhielt dabei in vielen Fällen Naphthalinkohlenwasserstoffe, woraus geschlossen werden muß, daß den betreffenden Sesquiterpenen ein naphthalinähnliches Skelett zugrunde liegt.

Die Reaktion verläuft entweder nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{24} + 3\,S = C_{15}H_{18}\ \text{(Cadalin)} + 3\,H_2S$$

$$\text{oder}\ C_{15}H_{24} + 3\,S = C_{14}H_{16}\ \text{(Eudalin)} + 2\,H_2S + CH_3SH$$

Es wird also bei der Bildung des Eudalins eine Methylgruppe der Sesquiterpenverbindung abgespalten. Cadalin ist 1,6-Dimethyl-4-isopropylnaphthalin, Eudalin ist 3-Isopropyl-5-methyl-naphthalin. Die Richtigkeit der Formeln wurde durch Synthesen bestätigt.

Cadalin.

Eudalin.

Die Eigenschaften dieser beiden Kohlenwasserstoffe sind folgende:

	Sdp.	d	n_D	Mol.-Refr.
Cadalin	291 bis 292°	0,9792	1,5851	67,7
Eudalin	280 bis 281°	0,9734	1,5847	63,31

Zur Kennzeichnung der Naphthalinkohlenwasserstoffe benutzt Ruzicka die mit Pikrinsäure und mit Trinitroresorcin entstehenden, gut kristallisierenden Additionsverbindungen. Die Pikrate entstehen, wenn man den Kohlenwasserstoff zu einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Pikrinsäure zufügt, worauf die

Masse nach kurzer Zeit fast vollständig erstarrt. Die Styphnate fallen beim Versetzen der Kohlenwasserstoffe mit 1 Mol. Trinitroresorcin in alkoholischer Lösung als gelbe Nadeln aus. Smp. des Cadalinpikrats 115°, des Cadalinstyphnats 138°, des Eudalinpikrats 90 bis 91°, des Eudalinstyphnats 119 bis 120°.

Durch Behandlung einfacher Terpene (Limonen und Terpinen) mit Schwefel, wobei p-Cymol erhalten wurde, hatte Ruzicka nachgewiesen, daß durch die Dehydrierungsmethode die Anordnung der Kohlenstoffatome im Molekül nicht verändert wird, und daß sie demnach für Konstitutionsbestimmungen brauchbar ist.

Beim Erhitzen mit Schwefel entstand Cadalin aus den Sesquiterpenen der Cadinengruppe: Cadinen, Calamen, Zingiberen, Isozingiberen und dem Sesquiterpen aus dem Alkohol des Java-Citronellöls. Dieselbe Behandlung lieferte Eudalin bei Eudesmen, Eudesmol und Selinen, hingegen wurden keine Pikrate erhalten bei Caryophyllen, Santalen, Cedren, Patchoulen und anderen.

Aus dem Verhalten der letztgenannten Sesquiterpene muß nach Ruzicka gefolgert werden, daß bei ihnen eine naphthalinähnliche Atomgruppierung nicht vorliegt.

a) Aliphatische Sesquiterpene.

Sesquicitronellen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Schimmel & Co.[1]) hatten 1899 im Ceylon-Citronellöl ein Sesquiterpen mit dem niedrigen spezifischen Gewicht 0,8643 (15°) nachgewiesen. Mit diesem Körper ist wahrscheinlich ein aliphatisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ identisch, das Semmler und Spornitz[2]) im Java-Citronellöl gefunden haben, und das sie Sesquicitronellen nannten. Schimmel & Co. hatten seinerzeit das Sesquiterpen von Methyleugenol durch häufiges Waschen mit 60 und 70%igem Alkohol getrennt. Dasselbe Verfahren wandten Semmler und Spornitz auf eine Sesquiterpen-Fraktion des Java-Citronellöls an. Durch häufiges Fraktionieren ließ sich aus dem über Natrium destillierten Produkt das Sesquicitronellen

[1]) Bericht Oktober 1899, 19.
[2]) Berl. Berichte 46 (1913), 4025.

in reinem Zustande isolieren. Es zeigte die Daten: Sdp. 138 bis 140° (9 mm), $d_{20°}$ 0,8489, $\alpha_D + 0°36'$, n_D 1,53252. Auffälligerweise wurde die Molekular-Refraktion zu 74,53 gefunden, während sich für $C_{15}H_{24}/\overline{4}$ 69,6 berechnet. Eine derartig hohe Exaltation ist auch an dem aliphatischen Terpen Ocimen beobachtet worden.

Die Reduktion des Sesquicitronellens mit Natrium und Alkohol führte zu Dihydrosesquicitronellen, $C_{15}H_{26}$. Aus der Tatsache, daß sich das Sesquiterpen mit Hilfe von Natrium und Alkohol reduzieren läßt, geht hervor, daß es, ebenso wie Myrcen und Ocimen, zwei konjugierte Doppelbindungen enthält. Das Dihydrosesquicitronellen siedet bei 131 bis 133° (12 mm): $d_{20°}$ 0,8316, $\alpha_D \pm 0°$, n_D 1,4800. Mit Platin und Wasserstoff wurde aus dem Sesquiterpen Octohydrosesquicitronellen, $C_{15}H_{32}$, erhalten: Sdp. 115 bis 117° (9 mm), $d_{20°}$ 0,7789, $\alpha_D + 0°$, n_D 1,43518. Mit Hilfe von konzentrierter Ameisensäure läßt sich das Sesquicitronellen zu einem cyclischen Sesquiterpen (Cyclosesquicitronellen) invertieren. Mit Natrium und Alkohol kann das invertierte Sesquiterpen nicht mehr reduziert werden, woraus geschlossen wird, daß der Ringschluß mit Hilfe einer der Doppelbindungen unter Aufhebung der Konjugation stattgefunden hat.

b) Monocyclische Sesquiterpene.

Bisabolen (Limen[1]).

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Das Bisabolen ist zuerst von Tucholka[2]) im Bisabol-Myrrhenöl aufgefunden worden. Sein Name wurde dann auf andere, mit ihm identische Sesquiterpene, die früher unter verschiedenen Bezeichnungen beschrieben worden waren, übertragen.

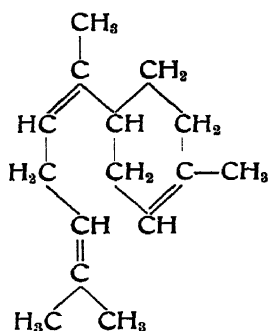
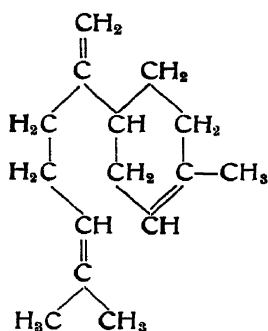
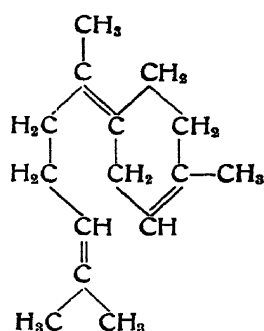
Es kommt vor, außer im Bisabol-Myrrhenöl, im sibirischen Fichtennadelöl, Cardamomwurzelöl, im Öl von *Piper Volkensii* und von *Murraya exotica* var. *ovatifolia,* im Campheröl, Limettöl, Citronenöl, Bergamottöl, Opopanaxöl und westafrikanischen Sandelholzöl.

---

[1]) Das von Burgess und Page im Limettöl aufgefundene Sesquiterpen Limen ist identisch mit dem damals bereits bekannten Bisabolen.

[2]) Arch. der Pharm. 235 (1897), 292.

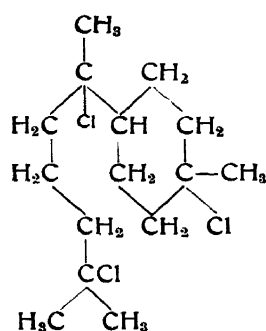
Für den aus Citronenöl herausfraktionierten Kohlenwasserstoff fanden Gildemeister und Müller[1]): Sdp. 110 bis 112° (4 mm), $d_{15°}$ 0,8813, α_D — 41° 31′, $n_{D20°}$ 1,49015, und für das inaktive Sesquiterpen, das aus dem Trichlorhydrat durch Abspaltung von HCl mittels Natriumacetat und Eisessig erhalten worden war: Sdp. 261 bis 262° (751 mm), $\alpha_D \pm 0°$, $d_{15°}$ 0,8759, $n_{D20°}$ 1,4901.

Für den aus synthetischem Bisabolentrichlorhydrat regenerierten Kohlenwasserstoff gibt Ruzicka[2]) an: d 0,871, n_D 1,492,

α-Bisabolen. β-Bisabolen. γ-Bisabolen.

Mol.-Refr. $/_{\bar{3}}$ 67,99 und für das aus Naturprodukten isolierte Bisabolen 0,871 bis 0,873, n_D 1,490 bis 1,493.

Bisabolentrichlorhydrat.

Bisabolen bildet mit Salzsäure ein bei 79 bis 80° schmelzendes Trichlorhydrat, $C_{15}H_{24}3HCl$, das nach Tucholka optisch aktiv ($[\alpha]_D$ (+ oder — ?) 35° 17′ in Chloroformlösung), nach Gildemeister und Müller inaktiv ist. Aus dem Bisabolen konnte weder ein festes Nitrosochlorid, noch ein Nitrosit oder Nitrosat erhalten werden. Es addiert 6 Atome Brom. Ob das von Schmidt und Weilinger[3]) aus dem Öl von *Piper Volkensii* erhaltene Hexabromid vom Smp. 154° ein Derivat des Bisabolens ist, muß noch festgestellt werden.

---

[1]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 448; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 50.

[2]) Helvet. chim. acta 8 (1925), 263.

[3]) Berl. Berichte **39** (1906), 652.

Durch Reduktion des Bisabolens mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr erhielten Semmler und Rosenberg[1]) Hexahydrobisabolen (Hexahydrolimen), für das sie folgende Daten ermittelten: Sdp. 123 bis 125° (8 mm), d_{20° 0,8244, $\alpha_D \pm 0°$, n_D 1,45423. Das Hexahydrobisabolen ist das erste bekannte Hexahydrosesquiterpen.

Zur Charakterisierung des Bisabolens ist das Trichlorhydrat, das man durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Sesquiterpens erhält, gut geeignet. Es scheidet sich nach dem Verdunsten des Äthers in schönen Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Alkohol weiter gereinigt werden können.

Ruzicka glaubt, daß im regenerierten und wohl auch im natürlichen Bisabolen ein Gemisch von 3 isomeren Kohlenwasserstoffen vorliegt, die alle dasselbe Trichlorhydrat geben.

Zingiberen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Dieses zuerst von Tresh[2]) im Ingweröl aufgefundene Sesquiterpen ist später von v. Soden und Rojahn[3]), von Schreiner und Kremers[4]), von Semmler und Becker[5]) sowie von Ruzicka[6]) untersucht worden. Schreiner und Kremers ermittelten für Zingiberen folgende Eigenschaften:

Sdp. etwa 270° (unter Zersetzung), 160 bis 161° (32 mm), d_{20° 0,8731, $[\alpha]_D -73,38°$, n_D 1,49399.

Semmler und Becker[5]) stellten fest: Sdp. 128 bis 129° (9 mm), d_{20° 0,8684, n_D 1,4956, Mol.-Refr. Gef. 68,37, Ber. f. $C_{15}H_{24}/_3$ 67,86.

Ruzicka[6]) fand für Zingiberen: Sdp. 137 bis 139° (17 mm), $d_{4^\circ}^{16^\circ}$ 0,8733, n_{D16° 1,4984, $\alpha_D -60°$.

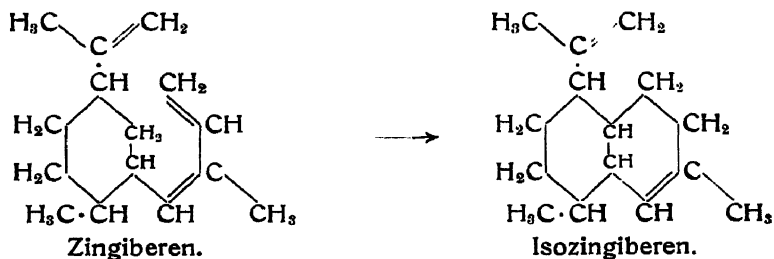
Zingiberen ist nach Semmler und Becker[5]) ein monocyclisches Sesquiterpen mit drei doppelten Bindungen, von denen sich die eine in der Isopropylgruppe befindet, während die beiden anderen in der langen Seitenkette liegen. Wird das Zingiberen in alkoholischer Lösung mit Natrium redu-

---

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 768.
[2]) Pharmaceutical Journal III. **12** (1882), 243.
[3]) Pharm. Ztg. **45** (1900), 414.
[4]) Pharmaceutical Archives 4 (1901), 63; Chem. Zentralbl. **1901**, II. 1226.
[5]) Berl. Berichte **46** (1913), 1814.
[6]) Helvet. chim. acta **5** (1922), 352.

ziert, so bildet sich monocyclisches Dihydrozingiberen (Sdp. 122 bis 125° bei 7 mm; $d_{20°}$ 0,8557; $[\alpha]_D$ — 37°; n_D 1,4837): Mol.-Refr. 68,36 ber. f. $C_{15}H_{26}/\overline{_2}$ 68,25. Hieraus geht hervor, daß sich im Zingiberen zwei benachbarte Doppelbindungen befinden, und da die Reduktion verhältnismäßig leicht vor sich geht, darf man annehmen, daß die Konjugation in der Seitenkette steht. Die Anwesenheit von drei Doppelbindungen im Zingiberenmolekül wird durch die Reduktion mit Platin und Wasserstoff zu monocyclischem Hexahydrozingiberen (Sdp. 128 bis 130° bei 11 mm; $d_{20°}$ 0,8264; $[\alpha]_D$ — 10° 12′; n_D 1,4560) dargetan. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Zingiberens erhält man das bereits erwähnte Dihydrochlorid vom Smp. 169 bis 170°, das sich nicht mehr vom monocyclischen Zingiberen, sondern vom bicyclischen Isozingiberen ableitet. Invertiert man nämlich Zingiberen durch 6stündiges Turbinieren mit Schwefelsäure in eisessigsaurer Lösung, so erhält man Isozingiberen (Sdp. 118 bis 122° bei 7 mm; $d_{20°}$ 0,9118; $[\alpha]_D$ — 51°36′; n_D 1,5062), aus dem sich beim Einleiten von Salzsäuregas das Dihydrochlorid vom Smp. 169 bis 170° bildet. Aus dem Dihydrochlorid kann man das Isozingiberen durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wiedergewinnen. Isozingiberen liefert bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff bicyclisches Tetrahydroisozingiberen: Sdp. 123 bis 123,5° (10 mm), $d_{20°}$ 0,8822, $[\alpha]_D$ + 4°36′, n_D 1,4791.

Für Zingiberen und Isozingiberen stellten Semmler und Becker folgende Formeln auf:

Zingiberen. → Isozingiberen.

Hiernach steht das Isozingiberen zum Zingiberen in demselben Verhältnis wie das Limonen zum Myrcen.

Sowohl Zingiberen wie Isozingiberen liefern, wie Ruzicka zeigte, Cadalin, wodurch sich die Stellung der beiden an der rechten Seite der obigen Formeln stehenden Methylgruppen als nicht richtig erweist.

Im Öl von *Thymus striatus* wiesen Leone und Angelescu[1]) 4,5% eines zwischen 250 und 260° siedenden, monocyclischen Sesquiterpens nach; $d_{15°}$ 0,875 bis 0,89, Mol.-Refr. 67,76.

Semmler und Schoßberger[2]) fanden im Öl von *Xanthoxylum Aubertia* ein monocyclisches Sesquiterpen, das sie Evoden nannten. Sdp. 119 bis 123° (9 mm), $d_{20°}$ 0,8781, α_D — 58°, n_D 1,49900.

Auch im Campheröl ist nach Ruzicka und Stoll[3]) ein monocyclisches Sesquiterpen enthalten.

c) Bicyclische Sesquiterpene.

Cadinen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe und der Sesquiterpene überhaupt, ist das sehr verbreitete Cadinen, das in beiden optischen Modifikationen in ätherischen Ölen vorkommt.

d-Cadinen ist bisher gefunden worden im Atlascedernöl, im Nadelöl von *Pinus contorta,* im Terpentinöl von *P. edulis* und von *P. monophylla,* im Aburachanöl und wahrscheinlich im westindischen Sandelholzöl.

l-Cadinen im Kadeöl, nach dem es benannt ist, im Öl von *Pinus cembra,* im Cypressenöl, Cubebenöl, Paracotorindenöl, Angosturarindenöl und Cedrelaholzöl.

In den meisten Mitteilungen über das Vorkommen des Cadinens ist die Drehung nicht angegeben, so beim Öl von *Pherosphaera Fitzgeraldi, Dacrydium biforme* (?), Holzöl von *D. Franklinii* (?) Rottannennadelöl, Cedernblätteröl, Cedernholzöl, deutschen und schwedischen Kiefernadelöl, Latschenkieferöl, Holzterpentinöl von *Pinus monophylla,* Nadelöl von *P. heterophylla, P. palustris,* Zapfenöl von *P. palustris,* Öl von *Athrotaxis selaginoides* (?), *Cryptomeria japonica* (Blätteröl und Holzöl), formosanischen Hinokiholzöl, *Callitris Macleayana* (?),

---

[1]) Gazz. chim. ital. 52 (1922), I. 152.
[2]) Berl. Berichte 44 (1911), 2885.
[3]) Helvet. chim. acta 7 (1924), 260.

Chamaecyparis Lawsoniana, Wacholderbeeröl, Beerenöl von *Juniperus phoenicea,* Holzöl von *J. oxycedrus,* Sadebaumöl, Lemongrasöl, Pfefferöl, Cubebenöl, Betelöl, Ylang-Ylangöl, Campheröl, Campherblätteröl, Öl von *Daniella thurifera,* Öl von *Amorpha fruticosa, Fagara xanthoxyloides* (?), *Murraya exotica,* Weihrauchöl, Calantasholzöl, Öl von *Kunzea corifolia* (?), Asa foetidaöl, Galbanumöl, amerikanischen Pfefferminzöl, Öl von *Mosla japonica,* Patchouliöl, Goldrutenöl, Öl von *Artemisia annua* und Wermutöl.

Nach Lepeschkin[1]) wird reines Cadinen erhalten, wenn man Cadinendichlorhydrat mit Natriumäthylat behandelt, während beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat[2]) nebenbei auch das isomere Isocadinen[3]) entsteht. Dieses (Sdp. 125 bis 128° [12 mm]) bildet sich auch bei der Behandlung von Cadinen mit Schwefelsäure und Eisessig nach Bertram und Walbaum[4]). Auch längeres Erhitzen auf 200° wirkt verändernd auf Cadinen ein; es entsteht dabei ein isomerer Kohlenwasserstoff (Sdp. 145 bis 148° [20 mm]; $d_{4°}^{20°}$ 0,9061; $[\alpha]_D$ — 2,80°; n_{D20} 1,5041).

Für Cadinen, das durch Erhitzen des Dichlorhydrats mit Natriumacetat und Eisessig gewonnen war, fand Wallach[5]): Sdp. 272° (unkorr.), 274 bis 275°, $d_{20°}$ 0,918, $[\alpha]_D$ — 98,56°, n_D 1,50647[6]). Schimmel & Co. ermittelten: Sdp. 271 bis 273°, $d_{15°}$ 0,9215, $[\alpha]_D$ — 105°30′.

Grimal[7]) gibt für d-Cadinen aus dem Atlascedernöl an: Sdp. 273 bis 275°, d 0,9224, $n_{D20°}$ 1,5107, $[\alpha]_{D20°}$ + 48°7′. Das aus dem rechtsdrehenden Chlorhydrat nach Wallach mittels Natriumacetat in Eisessiglösung regenerierte Cadinen zeigte folgende Konstanten: Sdp. 274 bis 275°, d 0,9212, $n_{D20°}$ 1,5094, $[\alpha]_{D20°}$ + 47°55′.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40** (1908), 698; Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1354; Chem.-Ztg. **38** (1914), 276.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **238** (1887), 84.

[3]) Über die vermutliche Konstitution des im Kadeöl aufgefundenen Isocadinens (Sdp. 124 bis 128° [12 mm]; $d_{4°}^{20°}$ 0,918; $n_{D20°}$ 1,515) s. Henderson u. Robertson, Journ. chem. Soc. **129** (1926), 2811.

[4]) Henderson u. Robertson, Journ. chem. Soc. **125** (1924), 1992.

[5]) Liebigs Annalen **271** (1892), 303.

[6]) Ebenda **252** (1889), 150; **271** (1892), 297.

[7]) Compt. rend. **135** (1902), 582 u. 1057.

Henderson und Robertson[1]) fanden für aus dem Chlorhydrat (aus Cubebenöl) abgeschiedenes Cadinen: Sdp. 134 bis 136° (11 mm), $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9189, $[\alpha]_{Hg}$ — 125,2°, n_{D20° 1,5079.

Das optische Drehungsvermögen ist recht schwankend. Bei verschiedenen in der Natur vorkommenden Sesquiterpenen, die man als aktive Formen des Cadinens angesprochen hat, ist es noch nicht klargestellt, ob sie mit Cadinen wirklich identisch sind, oder ob sie erst bei der Einwirkung von Salzsäure in Cadinenderivate übergegangen sind, wie z. B. bei den Sesquiterpenen des westindischen Sandelholzöls und des afrikanischen Copaivabalsamöls. Das letztere enthält nämlich das rechtsdrehende tricyclische Sesquiterpen Copaen, das bei der Einwirkung von Salzsäure in linksdrehendes Cadinendihydrochlorid übergeht. Ob das auch beim westindischen Sandelholzöl der Fall ist, ist noch nicht festgestellt. Bemerkenswert ist, daß der rechtsdrehende Kohlenwasserstoff aus Atlascedernöl Derivate des d-Cadinens liefert.

Löst man Cadinen in überschüssigem Chloroform oder Eisessig und setzt dann einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Lösung nach dem Umschütteln zuerst intensiv grün, dann blau und beim Erwärmen rot[2]).

Mit Nitrosylchlorid und mit Stickstofftetroxyd gibt Cadinen kristallisierte Additionsprodukte. Das in nur geringer Menge entstehende Nitrosochlorid schmilzt bei 93 bis 94°, das Nitrosat, das in besserer Ausbeute erhalten wird, bei 105 bis 110°.

Besonders charakteristisch sind die mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff entstehenden kristallisierten Additionsprodukte, von denen namentlich das Dichlor- und Dibromhydrat zur Identifizierung benutzt werden.

Zur Darstellung des Dichlorhydrats werden die zu untersuchenden, zwischen 260 und 280° siedenden Fraktionen mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt und unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt; nach längerem Stehen wird der Äther durch Destillation teilweise entfernt, und nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich im Rückstande Kristalle des Dichlorhydrats aus, die durch Aufstreichen

---

[1]) Journ. chem. Soc. 125 (1924), 1992.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen 238 (1887), 87.

auf poröse Tonplatten und Waschen mit Alkohol von öligen Beimengungen befreit und aus Essigester, in welchem sie in der Wärme leicht löslich sind, umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 117 bis 118,5°; sie ist optisch aktiv, $[\alpha]_D$ — 37°27′ in einer 5%igen Chloroformlösung.

Auch unter Benutzung von Eisessig, der mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt ist, läßt sich das Dichlorhydrat bereiten; diese Methode der Darstellung — Versetzen einer Eisessiglösung des Sesquiterpens mit einer Eisessiglösung des betreffenden Halogenwasserstoffes — empfiehlt sich zur Gewinnung des Dibromhydrats (Smp. 124 bis 125°) und Dijodhydrats (Smp. 105 bis 106°).

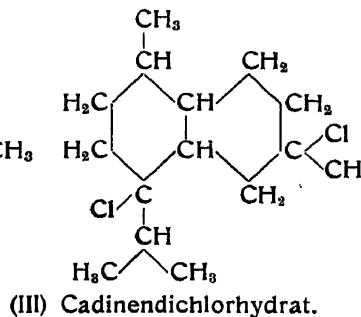
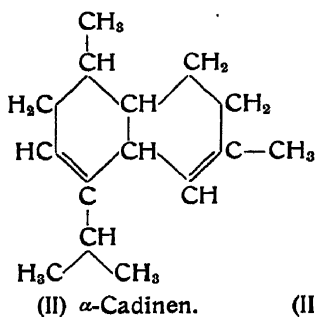
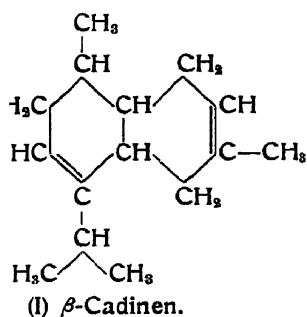
Das bei der Behandlung von Cadinendichlorhydrat in Eisessiglösung mit Silberacetat entstehende Reaktionsprodukt lieferte nach Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge wahrscheinlich ein Cadinenglykol $C_{15}H_{26}(OH)_2$ (Smp. 194 bis 195°), einen ungesättigten Alkohol, anscheinend Cadinol $C_{15}H_{25}(OH)$ und Cadinen. Cadinol gab mit Eisessig und Salzsäure Cadinendichlorhydrat und mit Brom anscheinend ein Bromdibromid $C_{15}H_{25}OBr_3$, das sich am Licht zu einer schwarzen, teerigen Masse zersetzte [1]).

Was die Konstitution des Cadinens anbetrifft, so hatten Semmler und Stenzel [2]) eine Formel vorgeschlagen, die eine naphthalinartige Anordnung der Kohlenstoffatome zeigte. Der Beweis dafür wurde später von Ruzicka und Stoll [3]) durch katalytische Dehydrierung des Cadinens mit Platinschwarz im Hochvakuum bei 300° geführt, wobei Cadalin erhalten wurde. Durch dehydrierenden Abbau des Cadinens mit Braunstein und 57%iger Schwefelsäure erhielten sie Trimellithsäure, Mellophansäure und Benzolpentacarbonsäure. Ferner wurde durch Ozonisation des Cadinens in Eisessig und nach dem Verestern der sauren Ozonidspaltprodukte ein nicht reiner Dicarbonsäurediäthylester, ungefähr von der Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_5$ oder $C_{19}H_{32}O_6$ gewonnen, der noch alle Kohlenstoffatome des Cadinens

---

1) Henderson u. Robertson loc. cit.
2) Berl. Berichte 47 (1914), 255.
3) Helvet. chim. acta 7 (1924), 84.

aufwies. Auf Grund dieser Ergebnisse gelangte Ruzicka zu dem Schluß, daß die Kohlenstoffdoppelbindungen des Cadinens in verschiedenen Ringen sitzen, und daß dem Kohlenwasserstoff die Formeln I oder II zuzuschreiben sind. Vielleicht stellt das in der Natur vorkommende, sowie das aus dem Dichlorhydrat vom Schmelzpunkt 117° regenerierte Cadinen ein Gemisch der beiden Verbindungen I und II dar. Das Cadinendichlorhydrat ist jedenfalls als einheitliche Verbindung der Formel III aufzufassen.

(I) β-Cadinen. (II) α-Cadinen. (III) Cadinendichlorhydrat.

Sesquiterpen aus Ysopöl.

Ein bicyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ vom Cadinentypus konnten Ruzicka[1]) und Mitarbeiter aus Ysopöl isolieren. Sie geben folgende Konstanten an: Sdp. 125° (12 mm), $d\frac{17°}{4°}$ 0,9116, $n_{D17°}$ 1,5012.

Caryophyllen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Das in ätherischen Ölen ziemlich verbreitete bicyclische Sesquiterpen, das man zunächst für einheitlich hielt, ist wohl in allen bisher bekannten Fällen ein Gemisch von mehreren Isomeren, die man als α- und β-Caryophyllen bezeichnet. Die α-Form ist optisch inaktiv, die β-Form ist aktiv und ist sowohl in der rechts-, wie in der linksdrehenden Modifikation aufgefunden worden. Das von Deußen[2]) durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von β-Caryophyllennitrosit erhaltene

---

[1]) Helvet. chim. acta 6 (1923), 856.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. 90 (1914), 324.

γ-Caryophyllen[1]) ist bisher noch nicht in der Natur nachgewiesen.

α-Caryophyllen kommt vor im Nelken- und Nelkenstielöl, im Zimtblätter-, Hopfen-[2]), Pappelknospen- und Para-Copaivabalsamöl.

d-β-Caryophyllen findet sich im Nelken- und Nelkenstielöl, im Öl von *Lantana camara,* im afrikanischen Copaivabalsamöl und vielleicht im Zimtblätteröl,

l-β-Caryophyllen im Nelken- und Nelkenstielöl, im Para-Copaivabalsam-, Hopfen- und Ceylon-Zimtöl, sowie im Öl von *Murraya Koenigii.*

β-Caryophyllen (ohne Angabe der Drehungsrichtung) hat man festgestellt im Zimtblätter-, Hopfen-, westindischen Sandelholz- und Maracaibo-Copaivabalsamöl.

Caryophyllen (als Gemisch der verschiedenen Formen) wurde gefunden im Pfeffer-, Betel-, Seychellen-Zimt- (?), Zimtwurzel-, Weißzimt-, Gagel- (?), Campherblätter-, Aburachan-, Piment-, Lavendel-, span. Thymian- und Schafgarbenöl, ferner in den Ölen des flüssigen und festen Lagambalsams, sowie von *Mosla japonica* und *Artemisia annua.*

In reinem Zustande haben sich α- und l-β-Caryophyllen bisher nicht darstellen lassen; die Angaben über ihre physikalischen Eigenschaften beziehen sich auf Ölanteile, die durch wiederholtes Fraktionieren gewonnen waren. Nur d-β-Caryophyllen kann man aus einer festen Verbindung rein abscheiden. Das bequemste Ausgangsmaterial für dieses Sesquiterpen sind Nelken- und Nelkenstielöl, wobei zu bemerken ist, daß das nur durch Destillation aus Nelkenöl dargestellte Caryophyllen meist etwas Aceteugenol[3]) enthält, von dem es durch Verseifen mit alkoholischem Kali befreit werden kann. Im Sesquiterpen aus Nelkenstielöl findet sich dagegen diese Verunreinigung nicht.

Für aus Nelkenöl dargestelltes Caryophyllen fanden: Wallach[3]): Sdp. 258 bis 260°, d_{15° 0,9085, n_D 1,50094.

Erdmann[4]): Sdp. 119 bis 120° (9 mm), 123 bis 124° (13 mm), 258 bis 259° (752 mm), d_{24° 0,9038.

---

[1]) Es wurde früher von Deußen als Isocaryophyllen bezeichnet.

[2]) Das α-Caryophyllen des Hopfenöls wurde früher Humulen genannt.

[3]) Liebigs Annalen 271 (1892), 298.

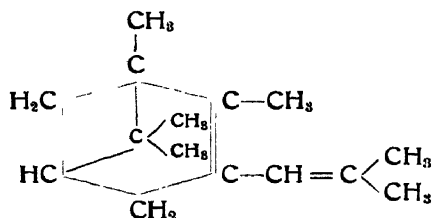
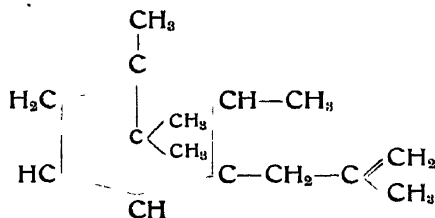
[4]) E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 146.

Kremers[1]): $d_{20°}$ 0,9032, $[\alpha]_{D20°}$ — 8,74°, $n_{D20°}$ 1,50019.

Walbaum und Hüthig[2]) bestimmten für Caryophyllen aus Ceylon-Zimtöl: Sdp. 260 bis 261°, $d_{15°}$ 0,9047, α_D — 7° 20′.

Ein von Schimmel & Co.[3]) aus Nelkenstielöl gewonnenes Caryophyllen hatte: Sdp. 259 bis 261°, $d_{15°}$ 0,9064, α_D — 7° 45′, $[\alpha]_D$ — 8,55°, $n_{D20°}$ 1,50003, Mol.-Refr. 66,53.

Für γ-Caryophyllen ermittelte Deußen[4]): Sdp. 124,5 bis 125° (14 mm), α — 22,22°.

Die Konstitution der Caryophyllene ist trotz vieler zu ihrer Ermittlung unternommener Untersuchungen von Wallach[5]), Schreiner und Kremers[6]), Deußen[7]), Semmler und Mayer[8]), Haarmann[9]) und anderer noch nicht endgültig bestimmt. Jedenfalls ist von Ruzicka festgestellt, daß das Caryophyllen keinen Hydronaphthalinring besitzt. Diesem Umstand Rechnung tragend, hat Busse[10]) für β- und γ-Caryophyllen Formeln aufgestellt, die mit der auf S. 369 erwähnten Hypothese Ruzicka's über die Konstitution der Sesquiterpene im Einklang

β-Caryophyllen. γ-Caryophyllen.

[1]) Pharmaceutical Archives 1 (1898), 211.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **66** (1902), 54.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 173.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. **90** (1914), 324.

[5]) Liebigs Annalen **271** (1892), 287, 294, 295; **279** (1894), 391.

[6]) Pharmaceutical Archives 1 (1898), 211; 2 (1899), 296; Proceed. Americ. Pharm. Ass. **47** (1899), 158.

[7]) Liebigs Annalen **356** (1907), 1; **359** (1908), 245; **369** (1909), 41; Berl. Berichte **42** (1909), 376, 680; Liebigs Annalen **374** (1910), 111; **388** (1912), 136; Journ. f. prakt. Chem. II. **90** (1914), 324; Copaivabalsame und ihre Verfälschung. Leipzig **1914**.

[8]) Berl. Berichte **36** (1903), 1038; **43** (1910), 3451; **44** (1911), 3657; **45** (1912), 1393.

[9]) Ebenda **42** (1909), 1062; **43** (1910), 1505.

[10]) Arbeiten des Wissensch. Chem. Pharmazeut. Instituts, Moskau **1924**, Heft 10, S. 83.

stehen und durch die sich auch die Bildung sämtlicher von Semmler erhaltenen Abbauprodukte erklären läßt[1]).

Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Caryophyllen aus Nelkenstielöl entsteht ein Nitrosochlorid, das bei ungefähr 160° schmilzt, aber durch fraktionierte Kristallisation in inaktives α-Caryophyllennitrosochlorid (Smp. 177°) und aktives β-Caryophyllennitrosochlorid (Smp. 159°) zerlegt werden kann. Diesen beiden Formen entspricht ein von 126 bis 128° schmelzendes α-Nitrolbenzylamin und ein β-Nitrolbenzylamin vom Smp. 172 bis 173°, die sich natürlich auch beide bilden, wenn man von dem Nitrosochloridgemisch ausgeht. Von den aus den Nitrosochloriden durch Chlorwasserstoffabspaltung entstehenden Nitrosocaryophyllenen schmilzt die α-Form bei 116°, die β-Form bei 120 bis 121°.

Mit Salpetrigsäureanhydrid ist aus Caryophyllen ein in blauen Nadeln kristallisierendes, optisch aktives Nitrosit (Smp. 115°) erhalten worden, das sich bei der Einwirkung von Lösungsmitteln leicht in andere Verbindungen umlagert. Ferner ist auch ein aktives Caryophyllennitrosat bekannt, das aus Caryophyllen durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure oder auch durch Oxydation des blauen Nitrosits mit Chromsäure dargestellt werden kann. Sein Schmelzpunkt liegt bei 130,5°. Aus Caryophyllen erhaltene Nitrosate mit anderen Schmelzpunkten leiten sich vermutlich von der α-Form ab.

Als Schreiner und Kremers[2]) gasförmige Salzsäure auf Caryophyllen einwirken ließen, entstand ein in Nadeln kristallisierendes Dichlorhydrat vom Smp. 69 bis 70°. Es ist, wie Schimmel & Co.[3]) nachwiesen, optisch aktiv (aus l-Caryophyllen rechtsdrehend) und gibt bei Behandlung mit Natriumäthylat bei höherer Temperatur ein tricyclisches, linksdrehendes Sesquiterpen. Arbeitet man aber, wie Semmler und Mayer zeigten, unter Verwendung von Natriummethylat bei möglichst gelinder Wärme, so erhält man aus anfangs linksdrehendem Kohlenwasserstoff ein stark rechtsdrehendes bicyclisches Caryophyllen. Man kann daraus schließen, daß im ursprünglichen Caryophyllen ein Gemisch der

---

[1]) Bemerkung während der Korrektur: Nach Deußen sind diese beiden Formeln nicht richtig. Journ. f. prakt. Chem. II. 114 (1926), 63.

[2]) loc. cit.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 173.

rechts- und linksdrehenden Modifikation vorliegt. Beim Durchschütteln des Dichlorhydrats mit verdünntem wäßrigem Alkali wurde von Schimmel & Co. neben einem Kohlenwasserstoff ein flüssiger Alkohol $C_{15}H_{26}O$ und ein in Nadeln kristallisierendes, bei 167 bis 168° schmelzendes Glykol, $C_{15}H_{28}O_2$, das Caryoterpin, erhalten.

Durch Oxydation des Caryophyllens mit Permanganat entsteht nach Deußen und nach Haarmann, neben einem Glykol $C_{14}H_{22}O_4$ vom Smp. 120°, eine Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$, deren Semicarbazon bei 186° schmilzt, eine einbasische, bei 179,5 bis 180,5° schmelzende Säure $C_8H_8O_4$ und ein neutraler Körper $C_{10}H_{18}O_3$ vom Smp. 145 bis 146°. Die sich bei der Oxydation bildenden flüssigen Säuren gehen bei weiterer Oxydation in Dimethylbernsteinsäure über.

Bei der Ozonisierung des Caryophyllens wurden von Semmler und Mayer[1]) saure und neutrale Spaltungsprodukte erhalten. Zu den ersteren gehörte eine Ketocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ (Sdp. 183 bis 187° bei 11,5 mm; Smp. des Semicarbazons 183°) und eine Diketocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ (Sdp. 229 bis 232° bei 11,5 mm). Die neutralen Oxydationsprodukte waren ein Keton $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 73 bis 76° bei 11,5 mm; Smp. des Semicarbazons 176°), ein Diketon $C_{12}H_{20}O_2$ (Sdp. 137 bis 142° bei 9 mm; Smp. des Semicarbazons 219°) und ein Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$ (Sdp. 181 bis 184° bei 13 mm). Bei der Oxydation mit Salpetersäure lieferte die Ketocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ eine Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ vom Sdp. 222 bis 225° (13 mm), die Caryophyllensäure. Sie ist flüssig und zeigt große Übereinstimmung mit der Pinsäure, gibt aber, im Gegensatz zu dieser, ein Anhydrid (Sdp. 152 bis 158° bei 10 mm).

Dihydrocaryophyllen entsteht nach Deußen, wenn man Caryophyllen mit Palladium und Wasserstoff behandelt, während mit Platinmohr (Semmler und Mayer) Tetrahydrocaryophyllen gewonnen wird.

Bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure erhält man ein Hydrat $C_{15}H_{26}O$ (Caryophyllenalkohol) vom Smp. 94 bis 96°. Dieser Alkohol, dessen Phenylurethan bei 136 bis 137° schmilzt, ist optisch inaktiv.

---

[1]) loc. cit.

Bemerkenswert ist, daß man durch Wasserabspaltung aus dem Caryophyllenalkohol nicht wieder zum Caryophyllen, sondern zu einem ihm isomeren, tricyclischen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, dem Cloven (s. S. 398) gelangt, das sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Caryophyllen unterscheidet, aber noch nicht in ätherischen Ölen gefunden worden ist.

Bei dem Nachweis des Caryophyllens hat man zu berücksichtigen, daß sich das Nitrosochlorid und Nitrosat von einem anderen Kohlenwasserstoff ableiten als das Nitrosit. Es ist daher zweckmäßig, das Nitrosochlorid oder Nitrosat sowie das Nitrosit darzustellen.

Zur Gewinnung des Nitrosochlorids gibt man zu einer gut gekühlten Mischung von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Essigester, 5 ccm Alkohol und 5 ccm Äthylnitrit 5 ccm alkoholische Salzsäure. Am Sonnenlicht scheidet sich dann bald das Nitrosochlorid aus.

Zur Bereitung des Nitrosits gibt man zu einer Mischung von 5 ccm Caryophyllen, 12 ccm Petroläther und 5 ccm einer gesättigten Natriumnitritlösung vorsichtig 5 ccm Eisessig, worauf in der Kälte das Nitrosit auskristallisiert.

Um das Nitrosat zu erhalten, fügt man zu einem gut gekühlten Gemisch von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Eisessig und 5 ccm Äthylnitrit vorsichtig eine Lösung von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure in 5 ccm Eisessig. Nach beendeter Reaktion setzt man Alkohol hinzu; nach 2 Stunden scheidet sich das Nitrosat aus.

Sehr bequem ist die Darstellung des Caryophyllenalkohols: man löst hierzu 25 g Kohlenwasserstoff in einer Mischung von 1000 g Eisessig, 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 g Wasser und erwärmt das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade. Die leicht flüchtigen Produkte entfernt man durch Wasserdampf, und man erhält dann durch Destillation den reinen Alkohol.

Leichter und rascher erhielten Asahina und Tsukamoto[1]) Caryophyllenalkohol durch Einwirkung eines Gemisches von absolutem Äther und Schwefelsäuremonohydrat auf Caryophyllen.

Die Genannten gewannen dabei zwei Hydratationsprodukte $C_{15}H_{26}O$, die sie mit α- und β-Caryophyllenalkohol bezeichneten. Die β-Verbindung wurde durch Destillation des Rohproduktes in sodaalkalischer Lösung, die α-Verbindung hierauf nach dem Ansäuern des Rückstandes ebenfalls durch Destillation erhalten. Der β-Caryophyllenalkohol (Smp. 94 bis 95°; $[\alpha]_D$ —5,8°; Phenylurethan, Smp. 135°) erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten Caryophyllenalkohol. Der α-Caryophyllenalkohol (Smp. 117°; Phenylurethan, Smp. 180°) dagegen war optisch inaktiv. Der von den Verfassern nach der Bertramschen Methode dargestellte Caryophyllenalkohol hatte die Konstanten: Smp. 94 bis 95°, $[\alpha]_D$ — 6,4°, Phenylurethan, Smp. 135°.

---

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan, Juni 1922.

Einen empfindlichen Nachweis des β-Caryophyllens gibt Deußen an. Beim Erhitzen des β-Caryophyllennitrosits ($[\alpha]_D +$ 1661,1°) mit Ligroin bildet sich neben Dehydrocaryophyllennitrosat eine Verbindung, die sich durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Petroläther reinigen läßt. Sie kristallisiert in reinem Zustande in weißen Nadeln (Smp. 159°). Dieselbe Verbindung entsteht beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in eine ätherische Lösung von Caryophyllen. Dabei tritt bald Blaufärbung ein und beim längeren Einleiten fällt eine voluminöse, gelblichweiße Substanz aus, während die Blaufärbung verschwindet. Durch vorsichtiges Umlösen aus Aceton oder warmem Essigester wird eine Verbindung in Form von wohl ausgebildeten, weißen, seidenartigen Nadeln vom Zersetzp. 159 bis 160° erhalten. Durch die Verbrennung wurde die Zusammensetzung $C_{12}H_{19}N_8O_6$ ermittelt.

Selinen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Ciamician und Silber[1]) hatten im Selleriesamenöl ein Sesquiterpen aufgefunden, das, wie Schimmel & Co.[2]) feststellten, mit keinem der bekannten identisch war, und dem diese den Namen Selinen gaben.

Es ist zu etwa 20% im Selleriesamenöl enthalten und kann aus den von 265 bis 273° siedenden Anteilen durch Fraktionieren gewonnen werden. Der natürlich vorkommende Kohlenwasserstoff ist nach Semmler und Risse[3]) ein Gemenge von viel β- und wenig α-Verbindung. Beide geben dasselbe Dichlorhydrat vom Smp. 72 bis 74°. Das daraus mit Hilfe von Natriumäthylat regenerierte Selinen hatte folgende Eigenschaften[2]): Sdp. 268 bis 272°, $d_{15°}$ 0,9232, $d_{20°}$ 0,9196, $\alpha_D + 49°30'$, $n_{D20°}$ 1,50483.

Wurde die Salzsäure-Abspaltung mit methylalkoholischer Kalilösung bewirkt, so verhielt sich der Kohlenwasserstoff folgendermaßen[3]): Sdp. 128 bis 132° (11 mm), $d_{20°}$ 0,9190, $\alpha_D + 61°36'$, n_D 1,50920.

Das Dichlorhydrat erhält man durch Einleiten von Salzsäure-

---

[1]) Berl. Berichte 30 (1897), 492, 501.

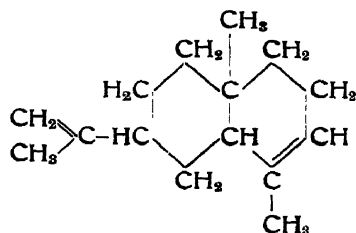
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 96.

[3]) Berl. Berichte 45 (1912), 3301, 3725; 46 (1913), 599.

gas[1]), das zweckmäßig mit 3 Teilen Luft verdünnt ist[2]), in die ätherische Lösung des Sesquiterpens. Feine Nadeln vom Smp. 72 bis 74°, $[\alpha]_D + 18°$ (in 4,07 %iger Chloroformlösung).

Bei der Reduktion des Selinens mit Platin und Wasserstoff entsteht Tetrahydroselinen, bei der Oxydation mit Ozon werden ein Diketon $C_{13}H_{20}O_2$ und eine Diketomonocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ erhalten.

Durch Behandeln des Dichlorhydrats mit Kalkmilch gewinnt man einen bicyclischen, einfach ungesättigten Alkohol $C_{15}H_{26}O$, das Selinenol. Sdp. 155 bis 160° (19 mm), $d_{20°}$ 0,9627, $\alpha_D + 52° 36'$, n_D 150895. Es geht durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff in Dihydroselinenol über, das sich gut zum Nachweis von Selinen eignet.

Nach Ruzicka und Stoll[3]) kommt dem α-Selinen auf Grund ihrer Untersuchungen und der anderer Forscher die obenstehende Formel mit dem Kohlenstoffskelett des Eudesmoltypus zu.

Eudesmen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Aus dem Eudesmol, einem in Eucalyptusölen häufig vorkommenden, bicyclischen, ungesättigten Sesquiterpenalkohol erhält man durch Wasserentziehung[4]) Eudesmen, $C_{15}H_{24}$.

Das aus seinem Dihydrochlorid vom Smp. 79 bis 80° regenerierte Eudesmen hat nach Semmler und Risse[5]) folgende Eigenschaften: Sdp. 122 bis 124° (7 mm), $d_{20°}$ 0,9196, $[\alpha]_D + 54° 6'$, n_D 1,50874.

Ruzicka, Meyer und Mingazzini[6]) fanden für Eudesmen, das durch Kochen von Eudesmol mit konz. Ameisensäure dar-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 96.
[2]) Berl. Berichte 45 (1912), 3301, 3725; 46 (1913), 599.
[3]) Helvet. chim. acta 5 (1922), 926; 6 (1923), 846.
[4]) Semmler und Tobias, Berl. Berichte 46 (1913), 2028.
[5]) Ebenda, 2303.
[6]) Helvet. chim. acta 5 (1922), 362.

gestellt war: Sdp. 132 bis 136° (15 mm), $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9175, n_{D19° 1,5134, α_D + 52,6°.

Das oben erwähnte Dihydrochlorid entsteht durch direkte Anlagerung von Chlorwasserstoff an Eudesmen oder durch Schütteln des Eudesmols mit Chlorwasserstoff-Eisessig.

Bei der Dehydrierung des Eudesmens mit Schwefel[1]) entsteht Eudalin, wodurch seine Zugehörigkeit zu den bicyclischen Sesquiterpenen erwiesen ist.

Ob das aus Eudesmol erhaltene Eudesmen identisch ist mit dem Sesquiterpen gleichen Namens, das von Penfold[2]) in verschiedenen australischen Ölen gefunden ist, muß erst noch festgestellt werden.

Eudesmen ist enthalten in den Ölen von *Leptospermum flavescens, L. grandiflorum* und *L. odoratum* und wahrscheinlich auch in den Ölen von *Homoranthus flavescens, H. virgatus* und im Araucarienöl.

β-Santalen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Von den beiden im ostindischen Sandelholzöl vorkommenden Sesquiterpenen, die als α- und β-Santalen bezeichnet werden, ist die α-Verbindung tricyclisch (s. S. 392), während die β-Verbindung der bicyclischen Reihe angehört.

Als Konstanten des β-Santalens wurden gefunden:

Sdp. 261 bis 262° (unkorr.), 263 bis 264° (korr.), d_{0° 0,9139, α_D — 28,55° (Guerbet)[3]); Sdp. 125 bis 127° (9 mm), d_{20° 0,892, α_D — 35°, n_D 1,4932 (Semmler)[4]); Sdp. 125 bis 126° (7 mm), d_{20° 0,8940, α_D — 41° 3′, n_{D20° 1,49460, Mol.-Refr. 66,53, berechnet für $C_{15}H_{24}/\overline{2}$ 66,16 (Schimmel & Co.)[5]).

β-Santalen addiert zwei Mol. Salzsäure unter Bildung eines flüssigen Dihydrochlorids[6]). Das Nitrosochlorid existiert in zwei

---

[1]) Helvet. chim. acta 5 (1922), 362.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N.S W. **54** (1921), 197; **56** (1923), 193, 197; Perfum. Record **13** (1922), 82.

[3]) Compt. rend. **130** (1900), 417, 1324; Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 217, 540.

[4]) Berl. Berichte **40** (1907), 3321; **43** (1910), 1893.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 107.

[6]) v. Soden u. Müller, Pharm. Ztg. **44** (1899), 259.

isomeren Formen, die bei 152° und 106° schmelzen, und denen zwei Nitrolpiperidine vom Smp. 101° und 104 bis 105° entsprechen. Durch Oxydation mit Ozon entsteht ein bicyclischer Aldehyd.

Die Konstitution des β-Santalens ist unbekannt. Es ist nach Semmler ein bicyclisches, zweifach ungesättigtes Sesquiterpen. Einen hydrierten Naphthalinring enthält es wahrscheinlich nicht.

Isosantalene. Die durch Wasserabspaltung aus den Santalolen entstehenden Kohlenwasserstoffe sind von den Santalenen verschieden. Chapoteaut[1]) erhielt aus dem Rohsantalol zwei Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$ vom Sdp. 260° und $C_{15}H_{22}$ vom Sdp. 245°. Guerbet[2]) bezeichnete die Kohlenwasserstoffe aus den beiden Santalolen als Isosantalene und gibt an für:

α-Isosantalen Sdp. 255 bis 256°, $\alpha_D + 0{,}2°$.
β-Isosantalen Sdp. 259 bis 260°, $\alpha_D + 6{,}1°$.

Es ist zweifelhaft, ob diese Kohlenwasserstoffe überhaupt zu den Sesquiterpenen gehören.

Sesquicamphen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Dieses Sesquiterpen wurde von Semmler und Rosenberg[3]) im Campheröl nachgewiesen. Sdp. 129 bis 133° (8 mm), $d_{20°}$ 0,9015, $\alpha_D + 3°$, n_D 1,50058. Es ist bicyclisch, doppelt ungesättigt (Mol.-Refr. 66,61, berechnet für $C_{15}H_{24}/\overline{2}$ 66,153) und liefert kein festes Salzsäureanlagerungsprodukt.

Calamen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Aus einer Fraktion des Calmusöls vom Sdp. 130 bis 135° (12 mm) gewannen Semmler und Spornitz[4]) ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das sie Calamen nennen, und das nach dem Kochen über Natrium folgende Eigenschaften hat: Sdp. 123 bis 126° (10,5 mm), $d_{19°}^{20°}$ 0,9224, $\alpha_D + 5°$, n_D 1,50572. Ruzicka[5]) fand für

[1]) Bull. Soc. chim. II. 37 (1882), 303.
[2]) Ebenda III. 23 (1900), 543.
[3]) Berl. Berichte 46 (1913), 768.
[4]) Ebenda 46 (1913), 3700.
[5]) Helvet. chim. acta 5 (1922), 348, 358.

den Kohlenwasserstoff: Sdp. 127 bis 130° (14 mm), $d_{15°}^{15°}$ 0,9231, $n_{D19°}$ 1,5023. Durch Behandlung mit Wasserstoff[1]) bei Anwesenheit von Platinmohr wurden zwei Doppelbindungen gesättigt unter Bildung von Tetrahydrocalamen, $C_{15}H_{28}$, vom Sdp. 123 bis 125° (10 mm); $d_{19°}^{20°}$ 0,8951; $\alpha_D \pm 0°$; n_D 1,48480. Calamen gibt kein festes Hydrochlorid; beim Dehydrieren mit Schwefel erhielten Ruzicka und seine Mitarbeiter[2]) den Naphthalinkohlenwasserstoff Cadalin, womit bewiesen ist, daß Calamen ein bicyclisches Sesquiterpen der Cadinengruppe ist.

Guajen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Durch Abspaltung von Wasser mittels Chlorzink aus dem Guajol, einem von Schimmel & Co.[3]) aus Guajakholzöl isolierten Sesquiterpenalkohol, erhielten Wallach und Tuttle[4]) ein neues Sesquiterpen, das in seinen Eigenschaften mit keinem der bekannten übereinstimmte.

Sdp. 124 bis 128° (13 mm); $d_{20°}$ 0,910; n_D 1,50144.

A. Gandurin[5]) stellte das Sesquiterpen nach der Tschugaeffschen Xanthogenatmethode aus Guajol dar und gibt dafür an:

Sdp. 124° (11 mm), $d_{4°}^{0°}$ 0,9133, $d_{4°}^{25°}$ 0,8954, $[\alpha]_{D25°}$ — 66,11°, $n_{D25°}$ 1,49468, Mol.-Refr. 66,46.

Gadamer und Amenomiya[6]) erhitzten Guajol, das nach Semmler und Risse[7]) ein bicyclischer Alkohol ist, mit Kaliumbisulfat, und geben für das Guajen an: Sdp. 123 bis 124° (9 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9085, $[\alpha]_D$ — 40,35°, $n_{D20°}$ 1,50049, Mol.-Refr. 66,2. — Sdp. 128 bis 130° (12 mm), $d_{4°}^{19°}$ 0,9115, α_D — 16,8°, $n_{D19°}$ 1,5022[8]).

Das Guajen ist jedenfalls bicyclisch; die von Ruzicka[8]) vorgenommene Dehydrierung mit Schwefel gab keinen Auf schluß über das dem Guajen zugrunde liegende Skelett.

---

1) Berl. Berichte 46 (1913), 3700.
2) Helvet. chim. acta 5 (1922), 348, 358.
3) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 42; April 1893, 33.
4) Liebigs Annalen 279 (1894), 396.
5) Berl. Berichte 41 (1908), 4363.
6) Arch. der Pharm. 241 (1903), 43.
7) Berl. Berichte 46 (1913), 2305.
8) Helvet. chim. acta 6 (1923), 861.

Atractylen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Dieses in ätherischen Ölen noch nicht aufgefundene Sesquiterpen erhielten Gadamer und Amenomiya[1]) durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf den Sesquiterpenalkohol Atractylol. Sdp. 125 bis 126° (10 mm); $d_{15°}$ 0,9154; $n_{D20°}$ 1,50893. — Sdp. 108 bis 109° (3 mm); $d_{4°}^{18°}$ 0,9189; $[\alpha]_{D18°}$ + 78,35°; n_D 1,51795[2]).

Durch Abspaltung von Salzsäure mittels Anilin aus dem aus Atractylol dargestellten flüssigen Dichlorhydrat entsteht ein vom Atractylen verschiedener Kohlenwasserstoff.

Durch katalytische Reduktion von Atractylen gewann Takagi[2]) Tetrahydroatractylen, eine schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit von fast denselben Eigenschaften wie Tetrahydromachilen (s. Machilen). Sdp. 129 bis 130° (10 mm); $d_{4°}^{11°}$ 0,9030; $[\alpha]_{D12°}$ + 36,99°; $n_{D12°}$ 1,49589.

Machilen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Aus Machilol, einem bicyclischen, tertiären Sesquiterpenalkohol, den er aus dem Öl von *Machilus Kusanoi* Hayata gewonnen hatte, erhielt Takagi[2]) beim Erhitzen mit Ameisensäure Machilen, $C_{15}H_{24}$. Sdp. 120° (3 mm); $d_{4°}^{23°}$ 0,9109; $[\alpha]_{D23°}$ + 58,73°.

Durch Reduktion des Machilols mit Wasserstoff und Platin wurde Tetrahydromachilen (s. Atractylen) erhalten.

Machilen ist nicht einheitlich, sondern wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Isomeren.

Sesquiterpen aus dem Öl von Origanum vulgare.

Angelescu[3]) gewann aus der höchstsiedenden Fraktion des Öls von *Origanum vulgare* durch Destillation über metal-

---

[1]) Arch. der Pharm. **241** (1903), 33.

[2]) Journ. pharm. Soc. Japan **1921**, Nr. 473 (II. Mitteilung); Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 45.

[3]) Gazz. chim. ital. **52** (1922), II. 157; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 56.

lischem Natrium ein zwischen 245 und 250° siedendes, bicyclisches Sesquiterpen in einer Ausbeute von 12,5% mit den Konstanten: $d_{4°}^{11,5°}$ 0,9112, $n_{D18°}$ 1,49833, Mol.-Refr. 66,15.

Zu den bicyclischen Sesquiterpenen sind noch folgende zu rechnen:

Sesquiterpen I aus Baumwollkrautöl[1]). Sdp. zwischen 250 und 260°; $d_{15°}$ 0,9109; $n_{D20°}$ 1,4978.

Sesquiterpen aus dem Öl von *Cymbopogon caesius* (Inchigrasöl)[2]). $d_{4°}^{30°}$ 0,9064; $\alpha_{D30°}$ — 12°; $n_{D30°}$ 1,5005; flüssiges Dibromid und flüssiges Monohydrobromid.

Sesquiterpen aus Maticoöl[3]). Sdp. 138 bis 139° (17 mm); d 0,914; $n_{D21°}$ 1,512537; Mol.-Refr. 66,52.

d) Tricyclische Sesquiterpene.

α-Santalen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Im ostindischen Sandelholzöl kommen neben den beiden Santalolen auch zwei, von Guerbet[4]) α- und β-Santalen (siehe Seite 388) benannte Sesquiterpene vor.

Die Eigenschaften des α-Santalens sind:

Sdp. 252 bis 252,5° (unkorr.), 253 bis 254° (korr.), $d_{0°}$ 0,9134, α_D — 13,98° (Guerbet). — Sdp. 118 bis 120° (9 mm), $d_{20°}$ 0,8984, α_D — 15°, n_D 1,491 (Semmler)[5]). — Sdp. 118° (7 mm), 252° (753 mm), $d_{15°}$ 0,9132, α_D — 3° 34′, $n_{D15°}$ 1,49205, Mol.-Refr. 64,87, berechnet für $C_{15}H_{24}/\overline{1}$ 64,45 (Schimmel & Co.)[6]).

α-Santalen verbindet sich mit Salzsäure zu einem flüssigen Chlorid; mit Nitrosylchlorid entsteht ein Nitrosochlorid vom Smp. 122°, dessen Nitrolpiperidin bei 108 bis 109° schmilzt.

---

1) Power u. Chesnut, Journ. Americ. chem. Soc. 47 (1925), 1751.

2) Moudgill, Chem. Zentralbl. 1926, I. 515.

3) Thoms, Arch. der Pharm. 247 (1909), 591.

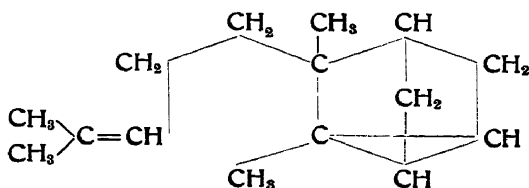
4) Compt. rend. 130 (1900), 417, 1324; Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 217 u. 540.

5) Berl. Berichte 40 (1907), 3321.

6) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 107.

Die Wallachsche Methode der Nitrosochloriddarstellung ist in diesem Falle ungeeignet. Gute Ausbeuten erhielten Schimmel & Co.[1]) dagegen bei Benutzung des von Ehestädt[2]) angegebenen Verfahrens. Das erhaltene Nitrosochlorid schmolz bei 112 bis 117°. Beim Hydratisieren von α-Santalen entsteht ein nach Cedernholz riechender, tertiärer Alkohol $C_{15}H_{26}O$[1]). Durch Oxydation des Santalens mit Ozon erhielt Semmler das auch bei der Oxydation des α-Santalols entstehende bicyclische Eksantalal vom Sdp. 112 bis 116° (9 mm), $d_{20°}$ 1,00, α_D + ca. 4°, n_D 1,4872.

α-Santalen ist nach Semmler tricyclisch, einfach ungesättigt; es liefert beim Dehydrieren keinen Naphthalinkohlenwasserstoff (Ruzicka)[3]). Ihm kommt obenstehende Konstitutionsformel zu.

CH₂ CH₃ CH
CH₂ C CH₂
CH₂
CH₃>C=CH C CH
CH₃
CH₃ CH

Cedren.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Das aus Cedernholzöl durch fraktionierte Destillation in einer Ausbeute von 60 bis 70 % zu gewinnende Sesquiterpen Cedren hat folgende Eigenschaften[4]): Sdp. 262 bis 264°, Sdp. 123 bis 126° (12 mm), $d_{15°}$ 0,935 bis 0,938, α_D — 47° bis — 61°, n_D 1,501 bis 1,502.

Bei dem aus Cedrol durch Wasserabspaltung erhaltenen Cedren wurden folgende Werte festgestellt[5]): Sdp. 262 bis 264°, Sdp. 116 bis 117° (10 mm), $d_{15°}$ 0,9366, $d_{20°}$ 0,9342 bis 0,9345, α_D — 80° bis — 86°, $n_{D20°}$ 1,49798 bis 1,49817.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 107.

[2]) Siehe Seite 350.

[3]) Helvet. chim. acta 5 (1922), 928; 6 (1923), 854.

[4]) Rousset, Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 485. — v. Soden u. Rojahn, Berl. Berichte 37 (1904), 3353. — Semmler u. Hoffmann, ebenda 40 (1907), 3521. — Semmler u. Risse, ebenda 45 (1912), 355. — Semmler u. Mayer, ebenda 1384.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 20, und April 1910, 36. — Semmler u. Spornitz, Berl. Berichte 45 (1912), 1553.

Man war sich lange Zeit darüber im unklaren, ob künstliches und natürliches Cedren identisch seien, bis Semmler und Spornitz durch Vergleichung der beiderseitigen Oxydationsprodukte nachwiesen, daß beide als gleich anzusehen sind, nur scheint dem natürlichen Cedren noch eine kleine Menge eines isomeren Sesquiterpens beigemengt zu sein.

Aus dem natürlichen Cedren entsteht nach Semmler und Hoffmann bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung Cedron, $C_{15}H_{24}O$, vom Sdp. 148 bis 151° (11 mm), das durch Reduktion in einen Alkohol Isocedrol übergeht (Sdp. 148 bis 151° bei 9 mm). Durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung erhält man ein Glykol, $C_{15}H_{26}O_2$, vom Smp. 160°[1]), ein Diketon oder einen Ketoaldehyd, $C_{15}H_{24}O_2$, dessen Semicarbazon bei 234° schmilzt, und eine Cedrenketosäure, $C_{15}H_{24}O_3$ (Semicarbazon, Smp. 245°; Oxim, Smp. 180 bis 190°).

Bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig wurden im wesentlichen dieselben Verbindungen gewonnen. Semmler und Risse erhielten dabei ein Keton $C_{14}H_{24}O$ oder $C_{14}H_{22}O$ (Smp. des Semicarbazons 218°) und einen Ketoaldehyd $C_{15}H_{24}O_2$. Von sauren Oxydationsprodukten wurde eine Säure $C_{15}H_{24}O_3$, die Cedrenketosäure, isoliert, die bei der Oxydation mit 27 %iger Salpetersäure die Cedrendicarbonsäure, $C_{14}H_{22}O_4$ (Smp. 182,5°), liefert. Die Darstellung dieser Säure ist ein vorzügliches Erkennungsmittel für die Anwesenheit des Cedrens in ätherischen Ölen.

Beim längeren Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure wird Cedren zu einem isomeren, ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 114 bis 118° (9 mm) umgelagert[2]).

Die Konstitution des Cedrens, das ein tricyclisches Sesquiterpen ist, ist noch unbekannt. Semmler[3]) nimmt in ihm einen bicyclischen Ring an, der seinerseits mit einem zweiten Sechsring verbunden ist.

Ruzicka[4]) erhielt beim Dehydrieren des Cedrens mit Schwefel keinen Naphthalinkohlenwasserstoff.

---

[1]) Nach A. Chiris (Les Parfums de France 1925, 168) schmilzt das Glykol in ganz reinem Zustande bei 167,5 bis 168°.

[2]) Robertson, Kerr u. Henderson, Journ. chem. Soc. 127 (1925), 1944.

[3]) Berl. Berichte 45 (1912), 358 u. 47 (1914), 2558.

[4]) Helvet. chim. acta 6 (1923), 854.

Gurjunen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Nach den Untersuchungen von Deußen und Philipp[1]) enthält Gurjunbalsamöl zwei Sesquiterpene, das α- und β-Gurjunen, und durch Oxydation des Öls entsteht ein durch ein Semicarbazon charakterisiertes Keton, das Gurjunenketon. Semmler, Spornitz und Jakubowicz[2]) haben nun gefunden, daß Roh-Gurjunen zu etwa 67 % aus stark linksdrehendem Tricyclengurjunen (α-Gurjunen) und zu etwa 33 % aus stark rechtsdrehendem tricyclischem Gurjunen vom Cedren-Typus besteht. Um dieses Tricyclogurjunen (β-Gurjunen) rein darzustellen, wurde das Rohgurjunen in Eisessiglösung mit Chromsäure behandelt, wobei die ursprüngliche Linksdrehung (α_D — 55°) in Rechtsdrehung überging. Durch Wiederholung der Oxydation, zuletzt mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung, wurde eine Fraktion erhalten, die nach der Destillation über Natrium folgende Eigenschaften besaß: Sdp. 120 bis 123° (13 mm), d 0,9348, α_D + 74,5°, n_D 1,50275. Es liegt hier das reine rechtsdrehende tricyclische Gurjunen vom Cedren-Typus vor, das die Autoren Tricyclogurjunen nennen. Bei der Oxydation dieses Sesquiterpens entstand das von Deußen und Philipp beschriebene Gurjunenketon in vorzüglicher Ausbeute. Es gelang den Autoren, das aus dem Semicarbazon (Smp. 237°) mit Phthalsäureanhydrid wiedergewonnene Keton in festem Zustande darzustellen: Smp. 43°, Sdp. 163 bis 166° (10 mm), $d_{20°}$ 1,017, α_D + 123°, n_D 1,52700.

Durch fraktionierte Destillation des Rohgurjunens wurde ein Sesquiterpen erhalten von den Eigenschaften: Sdp. 114 bis 116° (10 mm), $d_{20°}$ 0,918, α_D — 95°, n_D 1,5010. Diese Fraktion besteht aus ziemlich reinem Tricyclengurjunen (α-Gurjunen).

Später zeigten Ruzicka, Pontalti und Balas[3]), daß die Mittelfraktion der aus Gurjunbalsam gewonnenen tricyclischen Sesquiterpene beim Erhitzen mit Schwefel ein blau gefärbtes, dehydriertes Produkt (Sdp. 120 bis 150° [12 mm]) lieferten, aus

---

[1]) Liebigs Annalen 374 (1910), 105.
[2]) Berl. Berichte 47 (1914), 1029, 1141.
[3]) Helvet. chim. acta 6 (1923), 863.

dem kein Pikrat gewonnen werden konnte. Demnach lag kein Naphthalinkohlenwasserstoff vor. — Auch die Dehydrierung eines nach Deußen und Philipp[1]) aus dem Chlorhydrat der Gurjunene regenerierten, bicyclischen Kohlenwasserstoffs lieferte keinen Naphthalinkohlenwasserstoff.

Sherndal[2]) hatte angegeben, daß durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auf Gurjunen blaue Öle in kleinen Mengen gewonnen werden können. Als geeignetere und weit bessere Ausbeuten liefernde Methode für die Darstellung von blauem Öl aus Gurjunen erwies sich nach Herzenberg und Ruhemann[3]) die katalytische Dehydrierung mit einem Nickelkatalysator bei 320° und noch besser bei 400 bis 410°. Aus dem tiefblau gefärbten Katalysat wird reines Azulen (siehe dieses S. 411) über das farblose Ferrocyanat und das schwarzblau gefärbte Pikrat vom Smp. 116 bis 117° erhalten.

Auf diese Weise wiesen diese Autoren auch die Gegenwart von azulenbildenden Sesquiterpenen vom Gurjunentypus im Braunkohlen-Generatorteer nach.

Longifolen.

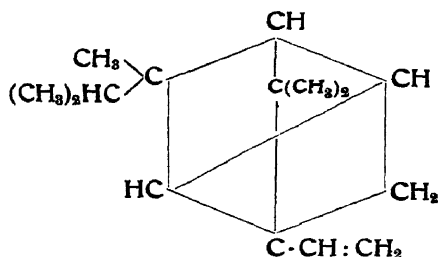
$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Aus der bei 149 bis 155° (36 mm) siedenden Fraktion des indischen Terpentinöls von *Pinus longifolia* gewann Simonsen[4]) durch öftere Destillation das tricyclische Sesquiterpen d-Longifolen als farbloses, etwas viskoses Öl mit schwachem, nicht unangenehmem Geruch und folgenden Eigenschaften: Sdp. 254 bis 256° (706 mm), 150 bis 151° (36 mm), $d_{30°}^{30°}$ 0,9284, $[\alpha]_D + 42,73°$, $n_{D30°}$ 1,495, Mol.-Refr. 64,15. Mit den Halogenwasserstoffen lieferte d-Longifolen schön kristallisierende Derivate; der Schmelzpunkt des Hydrochlorids lag bei 59 bis 60°, der des Hydrobromids bei 69 bis 70° und der des Hydrojodids bei 71°.

---

[1]) Liebigs Annalen **369** (1909), 56; **374** (1910), 105.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. **37** (1915), 1537.
[3]) Berl. Berichte **58** (1925), 2249.
[4]) Journ. chem. Soc. **117** (1920), 570.

Die höheren Fraktionen des Öles von *Pinus Khasya* enthalten nach Simonsen und Rau[1]) ein mit d-Longifolen identisches Sesquiterpen.

Auf Grund weiterer Untersuchungen gibt Simonsen[2]) dem Longifolen mit Vorbehalt die nebenstehende Formel.

Copaen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Im afrikanischen Copaivabalsamöl hatten Schimmel & Co.[3]) ein linksdrehendes Sesquiterpen gefunden, dessen Eigenschaften von denen des Cadinens stark abwichen, das aber beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung Cadinendichlorhydrat lieferte. Zum Vergleich seien die Konstanten beider nebeneinander gestellt.

	Sdp.	$d_{15°}$	$[\alpha]_D$	$n_{D20°}$	Mol.-Refr.
Neues Sesquiterpen (Copaen)	246 bis 251°	0,9077	— 13° 21′	1,48943,	64,97
Cadinen	271 „ 273°	0,9215	— 105° 30′	1,50647,	66,02

Der neue Kohlenwasserstoff wurde von Semmler und Stenzel[4]) näher untersucht und Copaen genannt. Durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff in absolut ätherischer Lösung bildete es Dihydrocopaen, $C_{15}H_{26}$ (Sdp. 118 bis 121° bei 12 mm); die Oxydation mit Ozon führte zu Copaenketosäure. Sie hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_3$ und bildet einen Methylester vom Sdp. 182 bis 185° (14 mm). Auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässerigem Aceton liefert das Copaen Copaenketosäure. Ihr Semicarbazon schmilzt bei 221°. Die Oxydation der Copaenketosäure mit alkalischer Bromlösung führte zu einer Dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_4$, der Copaendicarbonsäure.

Copaen ist ein tricyclisches Sesquiterpen mit einer Doppelbindung, das durch Salzsäureanlagerung leicht in das bicyclische

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. 42 (1923), A. 29.

[2]) Journ. chem. Soc. 123 (1923), 2642.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 44.

[4]) Berl. Berichte 47 (1914), 2555.

Cadinen, dem ein hydrierter Naphthalinkern zugrunde liegt, übergeht. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß sich auch das Copaen auf den Naphthalintypus zurückführen läßt.

Cloven.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Durch Wasserabspaltung mittels Chlorzink oder Phosphorpentoxyd erhielt Wallach[1]) aus dem aus Caryophyllen durch Hydratisierung dargestellten Caryophyllenalkohol das in ätherischen Ölen bisher noch nicht aufgefundene Cloven.

Sdp. 261 bis 263°; d_{18° 0,930; n_{D18° 1,50066; Mol.-Refr. 64,77.

Durch Hydratisierung geht Cloven nicht wieder in Caryophyllenhydrat über. Um es nachzuweisen, ist man daher auf den Vergleich der physikalischen Konstanten angewiesen. Genvresse[2]) erhielt durch Einwirkung von Paraformaldehyd auf Cloven einen Alkohol $C_{15}H_{23}CH_2OH$ (Sdp. 170° [12 mm]; d_{0° 1,001; α_D —7° 40′ [in einer 6,03 %igen Chloroformlösung]; n_D 1,508), der zur Charakterisierung auch nicht geeignet sein dürfte.

Heerabolen.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Gew. 204.

Ein wahrscheinlich tricyclisches Sesquiterpen ist von O. v. Friedrichs[3]) im Heerabolmyrrhenöl aufgefunden und von ihm Heerabolen genannt worden. Sdp. 130 bis 136° (16 mm); d_{20° 0,943; α_D — 14° 12′; n_{D20° 1,5125; Mol.-Refr. 64,98.

Ein gut charakterisiertes Bromid konnte ebensowenig wie ein festes Nitrosochlorid oder Nitrosat erhalten werden, mit Salzsäure entstand dagegen ein bei 98 bis 99° schmelzendes Dihydrochlorid.

Zu den tricyclischen Sesquiterpenen sind noch zu rechnen:

Ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ aus dem Terpentinöl von *Pinus Thunbergii* mit den Eigenschaften: Sdp. 105 bis 106° (2 mm), d_{15° 0,9370, α_D + 43,5°, n_D 1,5055[4]).

---

[1]) Liebigs Annalen **271** (1892), 292.

[2]) Compt. rend. **138** (1904), 1228.

[3]) Arch. der Pharm. **245** (1907), 208.

[4]) Shinosaki, Journ. chem. Ind. Tokyo **21** (1918), 763; **22** (1919), 451; Journ. Soc. chem. Industry **38** (1919), A 21; A 877.

Ein Sesquiterpen (Sdp. 92 bis 93° [2,5 mm]; $d_{15°}$ 0,9408, $[\alpha]_D + 47,31°$ [in Äther]; $n_{D20°}$ 1,5031), das aus chinesischem Terpentinöl erhalten worden war, und das ein in Nadeln kristallisierendes Monohydrochlorid vom Smp. 58 bis 59° gab[1]).

Ein Sesquiterpen (Sdp. zwischen 260 und 280°; $d_{15°}$ 0,9276, $[\alpha]_D - 12,5°$; $n_{D20°}$ 1,4981), das in den flüchtigen Bestandteilen der Baumwollpflanze enthalten ist[2]).

e) Sesquiterpene unbekannter Konstitution.

Sesquiterpen aus Kadeöl.

Im Kadeöl kommt neben Cadinen nach Tröger und Feldmann[3]) ein zweites, inaktives Sesquiterpen vom Sdp. 250 bis 260° vor. N. Lepeschkin[4]) erhielt bei der Behandlung des Kadeöls mit Salzsäure neben Cadinendichlorhydrat ein flüssiges Chlorid und gibt für das daraus gewonnene Sesquiterpen an: Sdp. 262 bis 266° (760 mm), 135 bis 140° (20 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9204, $n_{D20°}$ 1,5159. Kristallisierte Derivate sind nicht erhalten worden. Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° führte nach Lepeschkin zu einem vielleicht mit Humulen[5]) identischen Sesquiterpen (Sdp. 250 bis 258°; $d_{4°}^{20°}$; 0,8946; $n_{D20°}$ 1,4972), welches aber nach Schindelmeiser[6]) ein Gemisch von Tetrahydrocadinen, Cadinen und einem neuen, optisch inaktiven Sesquiterpen sein soll. Nach Ansicht von Schindelmeiser enthält das Sesquiterpen Lepeschkins noch Cadinen, und ersterer gibt für das reine Sesquiterpen folgende Konstanten an: Sdp. 263 bis 265°, $d_{20°}$ 0,908, $\alpha_D \pm 0°$, n_D 1,5006.

Henderson und Robertson[7]) stellten aus Kadeöl ein Sesquiterpen (Sdp. 124 bis 128° [12 mm]; $d_{4°}^{15°}$ 0,9182; $[\alpha]_{Hg} - 21,9°$; $n_{D20°}$ 1,5166) dar, das Kaliumpermanganatlösung in der Kälte rasch entfärbte.

---

[1]) Shinosaki u. Ono, Journ. chem. Ind. Tokyo **23** (1920), 45, Chem. Abstracts **14** (1920), 2928.

[2]) Power u. Chesnut, Journ. Americ. chem. Soc. **47** (1925), 1751.

[3]) Arch. der Pharm. **236** (1898), 692.

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40** (1908), 126; Chem. Zentralbl. **1908**, I. 2040.

[5]) Humulen besteht hauptsächlich aus α-Caryophyllen.

[6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40** (1908), 181; Chem. Zentralbl. **1908**, II. 598.

[7]) Journ. chem. Soc. **125** (1924), 1992.

Sesquiterpen im Öl aus der Rinde von Ocotea usambarensis.

Das in diesem Öle vorkommende Sesquiterpen hat nach Schmidt u. Weilinger[1]) folgende Eigenschaften: Sdp. 136 bis 142° (12 mm), $d_{20°}$ 0,915, $\alpha_D + 7° 46'$, n_D 1,505. Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein Dichlorhydrat (Smp. 116 bis 117°), das mit Cadinendichlorhydrat nicht identisch ist.

Caparrapen.

Caparrapen ist ein von Tapia[2]) aus dem Caparrapiol, einem im ätherischen Öl des Caparrapibalsams vorkommenden Sesquiterpenalkohol, durch Wasserabspaltung erhaltenes Sesquiterpen. Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die sich am Licht rasch gelb färbt. Als Konstanten werden angegeben: Sdp. 240 bis 250°, $d_{16°}$ 0,9019, $[\alpha]_D - 2{,}21°$, n 1,4953. Durch Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung des Sesquiterpens entsteht ein aktives Dichlorhydrat vom Smp. 83°.

Heveen.

Dieses Sesquiterpen entsteht neben Isopren und Dipenten bei der trocknen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha[3]). So liefern 5 Kilo Parakautschuk[4]) ungefähr 250 gr. Isopren, 2000 gr. Dipenten und 600 gr. Heveen[5]). In geringer Menge bilden sich dabei noch Polyterpene. Bouchardat gibt den Siedepunkt zu 255 bis 265° an. Mit Salzsäure soll ein leicht zersetzliches Monochlorid $C_{15}H_{24}HCl$ entstehen.

Aromadendren.

Aromadendren nennen Baker und Smith[6]) ein Sesquiterpen, das sie in zahlreichen Ölen von *Eucalyptus*-Arten auf-

---

[1]) Berl. Berichte 39 (1906), 652.

[2]) Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 638.

[3]) Williams, Jahresber. d. Chem. 1860, 495; vgl. auch Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. 3. Aufl. Bd. 3, S. 538.

[4]) G. Bouchardat, Bull. Soc. chim. II. 24 (1875), 108. Vgl. A. Bouchardat, Liebigs Annalen 27 (1838), 30; Himly, ebenda 27 (1838), 40.

[5]) Der Name Heveen wurde dem Kohlenwasserstoff von Bouchardat nach der Kautschuk liefernden *Hevea guianensis* gegeben.

[6]) Journ. and Proceed. Roy. Soc. of N. S. W. 35 (1901), 124; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 31.

gefunden haben, das aber auch in den Ölen verschiedener *Leptospermum*-Arten, im Angophora-Öl und wahrscheinlich auch im Terpentinöl von *Pinus Lambertiana* vorkommt.

Als Eigenschaften werden angegeben: Sdp. 260 bis 265°, 123 bis 126° (10 mm), $d_{15°}$ 0,910, $d_{19°}$ 0,9249, α_D — 6,2°, n_D 1,4967 bis 1,5063.

Feste Derivate sind nicht erhalten worden. Der Nachweis in den genannten Ölen wurde nur durch Vergleichung der Konstanten und durch folgende Farbreaktion geführt. Löst man zwei Tropfen Aromadendren in 2 bis 3 ccm Eisessig und gießt Bromdämpfe in das Reagenzglas, so färbt sich die Lösung beim Schütteln carmoisinrot, die Farbe geht bald in violett und schließlich in indigoblau über.

Die Stellung des Aromadendrens im System der Sesquiterpene muß noch festgestellt werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind ätherische Öle aufgeführt, in denen Sesquiterpene gefunden wurden, die mit keinem der bekannten identifiziert werden konnten. In vielen Fällen ist aber auch nur aus dem Siedepunkt und anderen physikalischen Eigenschaften auf die Gegenwart von Sesquiterpenen geschlossen worden, ohne daß ein Beweis für eine solche Annahme vorläge.

Sesquiterpen[1] aus	Sdp.	$d_{15°}$	α_D	n_D	Bemerkungen
Ageratumöl	260°	-			
Amomis jamaicensis	245 bis 290°	0,932	—	-	
Amorpha fruticosa. . Blätteröl	250 bis 260°	0,916	—	1,50652	
Angelicawurzelöl . . .	240 bis 270°		—		
Angosturarindenöl . . (Galipen)	255 bis 260°	0,912 (19°)	± 0°	1,50513	Mit HCl leicht zersetzliche, flüssige Produkte.
Aralia nudicaulis, Rhizom (Aralien). .	260 bis 270°	0,9086 (20°)	-7 bis —8°	1,49936	

[1]) Die Literaturnachweise finden sich in den späteren Bänden bei der Beschreibung der ätherischen Öle.

Sesquiterpen[1] aus	Sdp.	d_{15°	α_D	n_D	Bemerkungen
Balaobalsamöl	261 bis 262,4°	0,9104 ($\frac{30^\circ}{4^\circ}$)	+ 116,4°	1,4956 (30°)	
Baldrianöl	160 bis 165° (50 mm)	—	— 9,2°	-	
Boldoblätteröl	265 bis 275°	—	— 7°	-	
Borneocampheröl . . .	256 bis 260° 102° (4 bis 5 mm)	0,92	— 137° 12'	1,50111	
Cascarillöl I	255 bis 257° 178 bis 181° (100 mm)	0,911 (20°)	$[\alpha]_D$ + 23,49°	-	
„ II	260 bis 265° 185 bis 190° (100 mm)	0,924 (20°)	$[\alpha]_D$ + 7,36°	—	
Cedernöl, Himalaya .	262 bis 265° 151 bis 153° (19 mm)	0,9276 (15°)	+ 14° 36' (20°)	1,5170	
Citronellöl, Ceylon . . (Schweres Sesquiterpen)	272 bis 275° 170 bis 172° (16 mm)	0,912	+ 5° 50'	—	
Conimaharzöl . . . . . (Conimen)	264°	-			
Cryptomeriaöl	266 bis 268°	0,9335	$[\alpha]_D$ + 15,19°	1,5041	Mit HCl flüssige Produkte.
Cubebenöl	262 bis 263°	-	links	—	
Cupressus torulosa .	195 bis 200° (100 mm)	0,9162 (30°)	$[\alpha]_{D30^\circ}$ — 15,9°	1,507 (30°)	
Dacrydium cupressinum	152 bis 157° (40 mm)	—	$[\alpha]_D$ + 17,81°		
Eucalyptus globulus	—	-	—	—	Bicyclisch, Cadinentypus.
Fagara xanthoxyloides	170 bis 180° (14 mm)	0,9214 (14°)	$[\alpha]_D$ + 4° 16'	—	
Feuerkrautöl	240 bis 310°	—	—	—	Addiert 1 Mol. HCl.
Finn. Fichtenharz[2] . .	—	—	—	—	Dihydrochlorid, Smp. 85 bis 86°.

[1]) Die Literaturnachweise finden sich in den späteren Bänden bei der Beschreibung der ätherischen Öle.

[2]) Aschan, Chem. Zentralbl. **1919**, I. 284.

Sesquiterpen[1] aus	Sdp.	$d_{15°}$	α_D	n_D	Bemerkungen
Galgantöl I	230 bis 240°	0,932 (20°)	— 27,12°	1,4922	Dihydrochlorid, Smp. 51°.
„ II	138 bis 140° (12 bis 15 mm)	—	—	—	Addiert 4 Br, keine HCl-Verbindung.
„ III	—	—	—	—	Dihydrochlorid, Smp. 118°, aber kein Cadinendihydrochlorid.
Hamamelis virginiana	259 bis 260°	0,8970	+ 14,88°	1,4916	
Hanföl (Cannaben) . .	256 bis 258°	0,9298 (0°)	$[\alpha]_D$ — 10,81°	—	Festes Hydrochlorid.
Hanfharzöl	258 bis 260°	0,898 (18°)	$[\alpha]_D$ — 8,6°	-	
Kessowurzelöl	260 bis 280°	—	-		
Lantana camara I . .	127° (14 mm)	0,8961 $(\frac{30°}{4°})$	$[\alpha]_{D30°}$ + 16,1°		Nitrosit, Smp. 136°.
„ „ II . .	253 bis 255°	0,8984 $(\frac{30°}{5°})$	$[\alpha]_{D30°}$ — 2° 6′	1,4945 (30°)	
Lavendelöl	130° (15 mm)	—	—		
Leptospermum Liversidgei		0,9024	—	1,5052	
Libocedrus decurrens (Librocedren)	260 bis 280°	0,9292 (20°)	+ 6,4°	1,4994	Hydrochlorid, Smp. 132 bis 133°.
Linaloeöl, mexicanisch	130 bis 140° (10 mm)	—	—	—	Addiert 4 Br
Lorbeerbeerenöl . . .	gegen 250°	0,925	— 7,227°		
Maticoöl von *Piper acutifolium* var. *subverbascifolium* .		0,916 (20°)	- 10° 50′	1,50542	
Meisterwurzöl	—	—		—	Dihydrochlorid, Smp. 157 bis 157,5°.
Melaleuca pauciflora	260 bis 270°	0,9364	+ 8,5°	1,5004	
Melaleuca trichostachya (?)	-	0,934	-	1,4985	
Monodora grandiflora	260 bis 270°	0,9138	+ 24°	1,50513	
Myrrhenöl	151 bis 154° (15 mm)	0,911 (21°)	+ 30,4°	—	

[1]) Die Literaturnachweise finden sich in den späteren Bänden bei der Beschreibung der ätherischen Öle.

Sesquiterpen[1]) aus	Sdp.	$d_{15°}$	α_D	n_D	Bemerkungen
Nardostachys Jatamansi (?)	250 bis 254°	0,932	—	-	
Nepeta cataria	245 bis 255°	0,912 (23°)	−10,61°	1,494	
Ocotea usambarensis	136 bis 142° (12 mm)	0,915 (20°)	+7° 46′	1,505	Dihydrochlorid, Smp. 116 bis 117°
Pappelknospenöl . . .	121 bis 122° (8 mm)	0,9135	+21,22°	1,504	Chlorhydrat, Smp. 87°, Bromhydrat, Smp. 117°.
Parthenium argentatum	130 bis 140° (17 mm)	0,9349 (15°)	$[\alpha]_D$ −21° 24′	1,496	
Patchouliöl I	264 bis 265°	0,9335	— 58° 45′		
„ II	273 bis 274°	0,930	+0° 45′	-	
Pittosporum undulatum	263 bis 274°	0,910	±0°	1,5030	
Salbeiöl	264 bis 270°	0,9072 (24°)	+3° 14′		
Sandarakharzöl	260 bis 280°	0,9386	--	1,5215	
Sulfitterpentinöl	136 bis 138° (9 mm)	—		—	Addiert 2 Br.
Taxodium distichum (Cypressen)	218 bis 220° (35 mm)	0,9647 (18°)	$[\alpha]_D$ +6° 53′	1,5240	Addiert 2 Br.
Terpentinöl, finnisches	260 bis 263°	0,9187 (20°)	—	-	Dihydrochlorid, Smp. 117 bis 118°. Copaen?
Verbenaöl, spanisch .	256 bis 264°	0,9121	— 14° 42′	1,49431	
Vetiveröl (Vetiven I) .	123 bis 130° (16 mm)	0,9355 (20°)	+2° 16′	1,51126	
„ (Vetiven II) .	137 bis 140° (16 mm)	0,9321 (20°)	−10° 12′	1,51896	
Wacholderrindenöl . . (Junipen)	256,5 bis 257° (767 mm)	0,9401 (20°)	$[\alpha]_D$ +41,05°	1,50289	Hydrochlorid, Smp 58,5°.
Wintersrindenöl . . . (Winteren)	260 bis 270°	0,9344 (13°)	+11,2°	-	Flüssiges Hydrochlorid.
Zittwersamenöl	255°	0,9170	—	—	

[1]) Die Literaturnachweise finden sich in den späteren Bänden bei der Beschreibung der ätherischen Öle.

Von künstlich dargestellten Sesquiterpenen, die mit keinem der näher charakterisierten identisch sind, sind folgende zu nennen:

Sesquiterpen aus	Sdp.	$d_{15°}$	α_D	n_D	Bemerkungen
Caryophyllendichlorhydrat vom Smp. 69 bis 70°[1]	—	0,9191 (20°)	− 35,39°	1,49801	
Cubebencampher[2] . .	—	—	—	—	Das Sesquiterpen soll ähnliche Konstanten besitzen wie das neben Cadinen im Cubebenöl vorkommende Sesquiterpen.
Sesquiterpenalkohol v. *Eucalyptus globulus*[3]					
I Sesquiterpen	102 bis 103° (6 mm) 247 bis 248° (748 mm)	0,8956 (15°)	− 55° 48°	1,49287 (20°)	
II Sesquiterpen	265,5 bis 266° (750 mm)	0,9236 (15°)	+ 58° 40′	1,50602 (20°)	
Gonystylol[4]	137 bis 139° (17 mm)	0,9183 (17°)	+ 40′		Mol.-Refr gef. 66,7.
α-Hederagenin[5]. . . . (Efeu-Glucosid)	245 bis 255°		—	1,5303	
Ledumcampher[6] . . . (Ledol)	264° (752 mm)	0,9349 (0°) 0,9237 (19°)	—	—	
Maalialkohol[7].	270,8 bis 271° (754 mm)	0,9190 (15°)	$[\alpha]_D$ + 131,99°	1,52252 (20°)	Mol.-Refr gef. 67,98.
Patchoulialkohol[8] . .	255 bis 256°	0,9334 (15°)	36° 52′	—	

[1]) Schreiner u. Kremers, The Sesquiterpenes, Milwaukee 1904, S. 108.
[2]) E. Schmidt, Berl. Berichte **10** (1877), 188.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 46.
[4]) Eyken, Recueil des trav. chim. des P. B. **25** (1906), 44; Chem. Zentralbl. **1906**, I. 842.
[5]) van der Haar, Arch. der Pharm. **250** (1912), 434.
[6]) Rizza, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1887**, 319; Berl. Berichte **20** (1887), Ref. 562.
[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 80.
[8]) Ebenda April **1905**, 75.

Weder durch physikalische Konstanten noch durch Derivate gekennzeichnete Sesquiterpene sind in folgenden ätherischen Ölen gefunden oder vielleicht auch nur vermutet worden.

Öl von *Alpinia nutans, Amorpha fruticosa,* Angophoraöl, Öl von *Backhousia myrtifolia, Barosma venusta,* Basilicumöl, Öl von *Blumea balsamifera,* Braunkohlenteeröl[1]), Öl von *Boronia citriodora, B. pinnata, B. thujona,* Cajeputöl, Öl von *Callitris robusta, C. verrucosa, Daphnandra aromatica, Doryphora sassafras,* Edeltannennadelöl, Öl von *Elionurus tripsacoides, Eucalyptus acervula* und vielen anderen *Eucalyptus*-Arten, Fenchelöl, Hemlocktannennadelöl, Öl von *Kaempferia Ethelae, Leptospermum scoparium,* Lorbeerblätteröl, Öl von *Melaleuca ericifolia* und anderen *Melaleuca*-Arten, Quendelöl, Schafgarbenöl, Öl von *Stenocalyx Pitanga,* franz. Terpentinöl und Terpentinöl von *Picea excelsa.*

E. Diterpene.

Während Abkömmlinge der Diterpene, $C_{20}H_{32}$, nämlich die Fichtenharzsäuren[2]), die als Diterpencarbonsäuren aufzufassen sind, als natürliche Pflanzenbestandteile in großen Mengen vorkommen, finden sich Diterpene nur selten in ätherischen Ölen vor, und es sind von ihnen nur ganz wenige Vertreter genauer untersucht worden. Ziemlich groß ist hingegen die Anzahl der synthetischen Diterpene, die durch Polymerisation aus Terpenen oder Terpenderivaten, meist mit stark wirkenden sauren Mitteln oder durch Hitze erhalten worden sind.[3])

Um die Mannigfaltigkeit der Entstehung von Diterpenen zu zeigen, seien einige der dabei angewandten Verfahren aufgeführt: Durch Erhitzen von Myrcen auf 300° entsteht nach Harries[4])

---

[1]) Herzenberg u. Ruhemann, Berl. Berichte 58 (1925), 2249.

[2]) Nach Ruzicka (Helvet. chim. acta 5 [1922], 317) ist Abietinsäure ein Derivat des Diterpens Trimethyl-isopropyl-dekahydro-phenanthren, $C_{20}H_{32}$.

[3]) Eine geschichtliche Übersicht über die älteren Arbeiten geben mit zahlreichen Literaturangaben Kondakow u. Saprikin in Bull. Soc. chim. IV. 37 (1925), 918.

[4]) Berl. Berichte 35 (1902), 3264.

sowie nach Semmler und Jonas[1]) Dimyrcen (Nitrosit; Tetrachlorhydrat, Smp. 129 bis 130°). Kondakow und Saprikin[2]) stellten das schon durch frühere Untersuchungen bekannte Kolophen her, indem sie Terpentinöl oder Pinen mit Schwefelsäure oder Eisessig-Schwefelsäure behandelten oder Pinen mit Limonenhydrochlorid oder Terpineol erhitzten. Frankforter[3]) erhielt Dipinen, als er aus Pinendijodid Jod durch Sonnenlichtbestrahlung abspaltete. Ein Diterpen bildete sich, wie Aschan[4]) zeigte, beim Behandeln von β-Pinen oder Camphen mit Diäthyloxoniumsulfat. Losanitsch[5]) gewann mit Hilfe der Elektrosynthese bei der stillen elektrischen Entladung aus Pinen, Camphen und Limonen di- und polymolekulare Kondensationsprodukte. Roberts[6]) erhielt ein Diterpen, als er die alkoholische Lösung von Dipentendihydrochlorid oder -bromid mit molekularem Silber oder Kupfer schüttelte. Auch bei längerem Schütteln von α-Phellandren, Limonen, Pinen oder Cineol mit sirupöser Phosphorsäure entstehen nach Carter, Smith und Read[7]) 40 bis 75 % Diterpene.

Die Diterpene sind dicke, zähe, mit Wasserdämpfen schwer flüchtige Flüssigkeiten, die bei Luftdruck über 300° sieden; d_{20° meist von 0,92 bis 0,95 schwankend. Die künstlich erhaltenen fluoreszieren und schmecken bitter. Die Konstitution der synthetischen ist von der der natürlichen Diterpene verschieden. Erstere kann man auffassen als Substitutionsprodukte eines Terpens (zwei Terpenmoleküle sind nur an einer Stelle verbunden). Bei den natürlichen Diterpenen sind die Sechsringe an mindestens zwei benachbarten Atomen miteinander verschmolzen, sie gehören somit zu den hydrierten Naphthalin- oder Phenanthrenderivaten[8]).

Wohldefinierte Derivate sind aus synthetischen Diterpenen nicht erhalten worden, mit Ausnahme des bei 129 bis 130° schmelzenden Tetrachlorhydrats, das Semmler und Jonas aus Dimyrcen (siehe unter Camphoren, S. 408) gewinnen konnten.

---

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 1566.

[2]) Bull. Soc. chim. IV. **37** (1925), 1045.

[3]) Americ. Journ. Pharm. **85** (1913), 53.

[4]) Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 5 (1919), Nr. 8; Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 130.

[5]) Chem. Zentralbl. **1914**, II. 612.

[6]) Journ. chem. Soc. **127** (1925), 2421.

[7]) Journ. Soc. chem. Ind. **44** (1925), T. 543.

[8]) Kondakow u. Saprikin loc. cit.

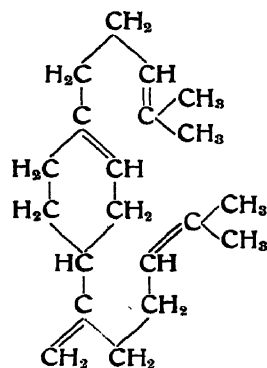
Camphoren.

$C_{20}H_{32}$. Mol.-Gew. 272.

Die höchstsiedenden Anteile des Campheröls enthalten eine Kohlenwasserstofffraktion, aus der durch Einleiten von Salzsäuregas in ätherischer Lösung ein Tetrahydrochlorid (Smp. 129 bis 131°) entstand. Der aus dem Hydrochlorid wiedergewonnene Kohlenwasserstoff zeigte folgende Daten: Sdp. 177 bis 178° (6 mm), d_{20° 0,8870, $\alpha_D \pm 0°$, n_D 1,50339. Durch die Verbrennung wurde die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$ ermittelt; auch der für die Mol.-Refr. gefundene Wert (90,6) stimmte auf die Formel $C_{20}H_{32} /\overline{4}$ (90,48). Es liegt hier also ein monocyclisches Diterpen vor, das Semmler und Rosenberg[1]) α-Camphoren genannt haben. Das regenerierte α-Camphoren bildet wiederum ein Hydrochlorid vom Smp. 129 bis 131°.

Neben α-Camphoren enthalten die höchstsiedenden Campherölanteile noch ein zweites Diterpen, das β-Camphoren. Sdp. 170 bis 180° (7 mm), d_{20° 0,930, $[\alpha]_D \pm 0°$; Mol.-Refr. 88,61, ber. f. $C_{20}H_{32} /\overline{3}$ 88,77. Das Hydrochlorid dieses Diterpens bleibt flüssig.

α-Camphoren läßt sich leicht synthetisch aufbauen. Semmler und Jonas[2]) erhitzten Myrcen 4 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 250 bis 260° und erhielten dabei in einer Ausbeute von 50 % eine Fraktion vom Sdp. 175 bis 195° (8 mm), aus der ein festes Chlorwasserstoffanlagerungsprodukt (Smp. 129 bis 130°) erhalten wurde. Der synthetische Kohlenwasserstoff ist mit α-Camphoren identisch. Das aus dem Hydrochlorid wiedergewonnene Diterpen zeigt dieselben Konstanten wie das natürliche α-Camphoren und liefert wiederum das Tetrahydrochlorid vom Smp. 129 bis 130°.

CH₂ — H₂C, CH — C, C(CH₃)₂ — H₂C, CH — H₂C, CH₂, C(CH₃)₂ — HC, CH — C, CH₂ — CH₂, CH₂

α-Camphoren (nach Ruzicka u. Stoll).

Die von Ruzicka und Stoll[3]) zur Aufklärung der Konstitution unternommenen Untersuchungen führten zum Ziele. Aus den Oxydationsprodukten des Octahydro-α-Camphorens ging hervor, daß α-Camphoren ein

---

[1]) Berl. Berichte 46 (1913), 768.

[2]) Ebenda 1566.

[3]) Helvet. chim. acta 7 (1924), 271.

p-disubstituiertes Hydrobenzolderivat ist. Durch wiederholtes Kochen des α-Camphorens mit Ameisensäure entstehen zwei tricyclische Isomere.

Das α-Camphoren hat nach Ruzicka und Stoll die auf S. 408 stehende Formel, mit der die untersuchten Umsetzungen sowie die physikalischen Konstanten dieses Diterpens und seiner Isomerisationsprodukte im Einklang stehen.

Cryptomeren.

$C_{20}H_{32}$. Mol.-Gew. 272.

Aus den von 180 bis 200° (15 mm) siedenden Fraktionen des Blätteröles von *Cryptomeria japonica* isolierte So Uschida[1]) ein Diterpen $C_{20}H_{32}$, das α-Cryptomeren. Smp. 61°; Sdp. 198° (15 mm); 345° (gew. Druck); $[\alpha]_{D20°}$ — 34,32° (4,69%ige Lösung in Chloroform). Es addierte kein Jod und erwies sich dadurch als ein gesättigter Körper. Mit Brom lieferte es kein kristallinisches Derivat. Durch Einleiten von Salzsäuregas wurde es in ein Isomeres vom Smp. 211 bis 212° verwandelt, das β-Cryptomeren.

Dacren.

$C_{20}H_{32}$. Mol.-Gew. 272.

In dem Öl von *Dacrydium biforme* fand Goudie[2]) einen kristallinischen Körper $C_{20}H_{32}$ (Smp. 91°; Bromid $C_{20}H_{32}Br_2$, Smp. 110°), der sich als Diterpen mit einer olefinischen Bindung erwies und von Goudie „Dacren" genannt wurde.

Diterpen aus dem Öl von Dacrydium cupressinum.

$C_{20}H_{32}$. Mol.-Gew. 272.

Nach Mc. Dowall und Finlay[3]) besteht das Öl von *Dacrydium cupressinum* größtenteils aus einem gesättigten pentacyclischen Diterpen. Smp. 55,5°; Sdp. 320°; $[\alpha]_D$ 58,7° (die Richtung der Drehung ist nicht angegeben). Es reagierte weder mit Brom noch mit Kaliumpermanganat. Bei der Destillation ging ein Teil des Diterpens in eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 92° über.

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 38 (1916), 687.
[2]) Journ. Soc. chem. Ind. 42 (1923), T. 357.
[3]) Ebenda 44 (1925), T. 42.

Phyllocladen.

$C_{20}H_{32}$. Mol.-Gew. 272.

Diesen Kohlenwasserstoff fanden Baker und Smith[1]) im Destillationsrückstand des Öles von *Phyllocladus rhomboidalis* als kristallinisches, farbloses Diterpen (Smp. 95°; $[\alpha]_D + 16{,}06°$), das gegen Brom und Permanganat beständig, also gesättigt ist. Von Kaliumbichromat wird es kaum angegriffen, wohl aber von Chromsäure in essigsaurer Lösung. Mit konzentrierter Salpetersäure lieferte es eine unscharf bei 115 bis 120° schmelzende Nitroverbindung.

F. Triterpene und Tetraterpene.

Aus dem Amyrin des Elemiharzes, das ein Gemisch mehrerer Alkohole $C_{30}H_{50}O$ darstellt, sind von Vesterberg[2]) drei verschiedene Triterpene $C_{30}H_{48}$ durch Wasserabspaltung erhalten worden.

d-α-Amyrilen, Smp. 134°; Sdp. 285° (unkorr., 15 mm); $\alpha_D + 109{,}48°$.

l-α-Amyrilen, Smp. 193 bis 194°; $[\alpha]_D - 104{,}9°$.

β-Amyrilen, Smp. 175 bis 178°; $[\alpha]_D + 112{,}19°$.

Aus Lupeol, einem cholesterinartigen, in der Natur sehr verbreiteten Alkohol, $C_{30}H_{50}O$, entsteht nach Vesterberg und Nöjd[3]) durch Wasserabspaltung das Triterpen:

Lupeylen, Smp. 173 bis 174°.

Das von Zinke und Unterkreuter[4]) im Dammarharz gefundene, von 165 bis 195° schmelzende Triterpen

β-Dammarosen, ist wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Verbindungen[5]).

---

[1]) Baker u. Smith, A Research on the Pines of Australia, Sydney 1910, S. 416.

[2]) Berl. Berichte **20** (1885), 1242; **23** (1888), 3186; **24** (1889), 3834, 3836; **26** (1891), 3834; Liebigs Annalen **428** (1921), 250.

[3]) Berl. Berichte **59** (1926), 660.

[4]) Monatsh. f. Chem. **39** (1918), 867; Chem. Zentralbl. **1919**, III. 12.

[5]) Berl. Berichte **59** (1926), 660.

Dizingiberen, $C_{30}H_{48}$, wurde von Semmler und Becker[1]) in den Produkten aufgefunden, die beim Erhitzen des Zingiberens, $C_{15}H_{24}$, mit Isopren im Einschmelzrohr erhalten worden waren. Sdp. 260 bis 280° (11 mm); $d_{20°}$ 0,9287; $[\alpha]_D$ — 5°; n_D 1,5187.

Bei den auf S. 407 erwähnten Polymerisierungsversuchen von Terpenen erhielten Kondakow u. Saprikin ein Triterpen vom Sdp. 250 bis 255° (11 mm); α_D — 1° 30′ (in Benzollösung), und ein zwischen 75 und 90° schmelzendes Tetraterpen.

G. Azulene.

$C_{15}H_{18}$. Mol.-Gew. 198.

Der zahlreiche ätherische Öle mehr oder weniger intensiv blau färbende Bestandteil ist schon frühzeitig Gegenstand der Untersuchung[2]) gewesen, aber erst in neuester Zeit war man imstande, ihn rein herzustellen, so daß man zwar seine Zusammensetzung aber noch nicht seine Konstitution bestimmen konnte.

Der von Piesse[3]) Azulen genannte blaue Kohlenwasserstoff findet sich im Kamillen-, Schafgarben-, Römisch Kamillen-, Cubeben-, Campher-, deutschen und japanischen Baldrian-, Sagapenum-, Wermut-, Galbanumöl, im Öl von *Artemisia arborescens,* in vielen *Eucalyptus*- und anderen Ölen, sowie im Braunkohlenteeröl[4]). Am reichlichsten ist Azulen im Kamillenöl enthalten; seine Menge beträgt etwa 5 %.

Der Kohlenwasserstoff entsteht aus Guajol[5]) bei der Behandlung mit wasserentziehenden Reagenzien, beim Erhitzen des Gurjunens unter Druck[6]) oder mit Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid[7])

---

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 1814.

[2]) Gladstone, Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1. — Kachler, Berl. Berichte **4** (1871), 36.

[3]) Compt. rend. 57 (1863), 1016; Chem. News 8 (1863), 245, 273; Chem. Zentralbl. **1864**, 320.

[4]) Herzenberg u. Ruhemann, Berl. Berichte 58 (1925), 2249.

[5]) Wallach, Liebigs Annalen **279** (1894), 396.

[6]) Semmler u. Jakubowicz, Berl. Berichte **47** (1914), 2252.

[7]) Sherndal, Journ. Americ. chem. Soc. **37** (1915), 167, 1537.

und bei der Dehydrierung des Guajens oder Dihydroguajens mit Schwefel[1]).

Azulen löst sich in starken Mineralsäuren, wie Schwefel- und Phosphorsäure auf und wird aus der Lösung durch Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden[2]). Es bildet ein Pikrat[2]) und ein Styphnat[1]), ferner ein Ferrocyanat (beim Schütteln mit einer wässrigen Ferrocyanwasserstofflösung)[3]), das sich mit verdünnter Natronlauge wieder zerlegen läßt. Alle diese Verbindungen können zur Abscheidung des Azulens aus Ölen und zu seiner Reindarstellung benutzt werden. Azulen siedet unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei 295 bis 300° (Sherndal), unzersetzt im Vakuum bei 135,6° (1,1 mm) und bei 167 bis 168,4° (11 mm)[4]).

Ruzicka[1]) unterscheidet verschiedene Azulene.

1. Chamazulen, im Kamillen- und Schafgarbenöl und auch im Braunkohlenteer[3]) enthalten,

2. Guajazulen, aus Guajen gewinnbar, und

3. Eucazulen, erhältlich durch Dehydrierung der Sesquiterpene aus Öl von *Eucalyptus globulus;* es ist vorläufig als verschieden von 1 und 2 anzusehen.

Chamazulen, Sdp. 159° (11 mm); $d_{4°}^{18°}$ 0,9881; Pikrat, Smp. 114 bis 115°; Styphnat, Smp. 95 bis 96°;

Guajazulen, Sdp. 164° (11 mm); $d_{4°}^{18°}$ 0,9759; Pikrat, Smp. 122°; Styphnat, Smp. 105 bis 106°.

Eucazulen, Pikrat, Smp. 118 bis 120°; Styphnat, Smp. 122 bis 123°.

Die Elementaranalysen der drei Azulene stimmten auf die Formel $C_{15}H_{18}$.

Bei der Hydrierung, die R. E. Kremers[4]) und Augspurger[5]) mit kolloidalem Palladium ausführten, die sich aber nach Ruzicka am glattesten mit Platinschwarz in Essigesterlösung vollzieht, werden Octohydroazulene erhalten, und zwar siedet die Octohydroverbindung des Chamazulens bei 119° (11 mm), während die des Guajazulens bei 123 bis 125° (11 mm) siedet.

---

[1]) Ruzicka u. Rudolph, Helvet. chim. acta 9 (1926), 118.
[2]) Sherndal, Journ. Americ. chem. Soc. 37 (1915), 167, 1537.
[3]) Herzenberg u. Ruhemann, Berl. Berichte 58 (1925), 2249.
[4]) R. E. Kremers, Journ. Americ. chem. Soc. 45 (1923), 717.
[5]) Science N. S. 42 (1915), 100.

Reduziert man Azulen mit Natrium und Amylalkohol, so entsteht Hexahydroazulen.

Die Oxydation des Azulens mit Permanganat führt zu Kohlendioxyd und zu einem Gemisch von niederen Fettsäuren.

Absorptionsspektra von den blauen Ölen sind mehrfach untersucht worden, wie z. B. von Hock[1]) und von Tschirch und Hohenadel[2]). Auf Grund dieser Untersuchungen nahm man an, daß die Blauöle identisch seien oder doch nahe Beziehungen zueinander haben.

Die Absorptionsspektra der Azulene verschiedenen Ursprungs wurden von R. E. Kremers, von Herzenberg und Ruhemann sowie von Ruzicka miteinander verglichen. Der letztgenannte Autor fand, das die Spektra des Chamazulens und des Guajazulens praktisch identisch sind, daß aber aus diesen Untersuchungen auf die Konstitution der Azulene bestimmte Schlüsse nicht gezogen werden können.

Von der Konstitution wissen wir nur soviel, daß im Azulen kein aromatischer Ring vorhanden ist.

Alkohole.

A. Aliphatische Alkohole.

Von gesättigten einwertigen Alkoholen der Fettreihe sind nur verhältnismäßig wenige in ätherischen Ölen nachgewiesen worden. Sie kommen seltener, und zwar meist nur die niederen Glieder, im freien Zustande, aber häufig an Fettsäuren gebunden, vor; das Auftreten freier Alkohole und freier Fettsäuren ist in den meisten Fällen auf eine Zersetzung oder Verseifung vorhandener Ester während der Destillation zurückzuführen. Es kann allerdings auch vorkommen, daß in einem Destillat freie Alkohole gefunden werden, wenn das Destillationsmaterial Kohlenhydrate enthält und vor der Verarbeitung eine gelinde Gärung durch-

[1]) Arch. der Pharm. 221 (1883), 17.

[2]) Ebenda 233 (1895), 278

gemacht hat; so ist z. B. Äthylalkohol im Destillat kurze Zeit gelagerter Rosenblätter beobachtet worden.

Die Darstellungsweisen dieser Alkohole sind die gewöhnlichen. In der Praxis dienen zur Herstellung, besonders der höheren Glieder, vielfach ätherische Öle, die den betreffenden Alkohol als Ester enthalten. Sehr brauchbar ist das Verfahren von Bouveault und Blanc[1]), nach dem sich primäre Alkohole durch Reduktion der Ester der zugehörigen Säuren mit Natrium und Alkohol bilden.

Die Eigenschaften der aliphatischen Alkohole ändern sich mit der Zunahme der Kohlenstoffatome ziemlich beträchtlich und sind, soweit das nötig erschien, im folgenden angegeben.

Identifizieren lassen sich die einzelnen Alkohole, sowohl die aliphatischen wie auch die andern, durch ihre Konstanten, sowie durch die Oxydationsprodukte. Von Derivaten seien, als besonders für die Terpenalkohole charakteristisch, die Phenylurethane genannt, die man durch Vermischen gleicher Teile von Phenylisocyanat und dem betreffenden Alkohol erhält; sie scheiden sich beim Stehen des Gemisches in kristallinischer Form ab.

In einigen Fällen, zumal wenn der Alkohol leicht Wasser abspaltet, besteht das Reaktionsprodukt aus Diphenylharnstoff, Smp. 235°, oder aus einem Gemisch von diesem mit dem Phenylurethan, wie beispielsweise beim Linalool. Um dessen Phenylurethan zu erhalten, verfuhren Walbaum und Hüthig[2]) folgendermaßen: 2 bis 3 g Linaloolfraktion wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat etwa 1 Woche lang verschlossen sich selbst überlassen, worauf das mit Kristallen durchsetzte Reaktionsgemisch kurze Zeit mit Wasserdampf destilliert wurde, um die nicht in Reaktion getretenen öligen Bestandteile zu entfernen. Nach dem Erkalten wurde der aus Diphenylharnstoff und dem Phenylurethan bestehende Rückstand abfiltriert, getrocknet und einige Male mit Petroläther ausgekocht. Hierdurch erzielte man leicht eine Trennung der neuen Verbindung von dem in Petroläther fast unlöslichen Diphenylharnstoff. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb das Linalylphenylurethan in nadelförmigen Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 65° schmolzen.

Auch Weehuizen[3]) benutzt die Schwerlöslichkeit des Diphenylharnstoffs in Petroläther, um eine Trennung von den gebildeten Urethanen herbeizuführen. Man löst 1 g des Terpenalkohols oder Phenols in etwa 6 bis 10 ccm einer Petroleumfraktion vom Sdp. 170 bis 200°, fügt die nötige Menge Phenyliso-

---

[1]) D.R.P. 164294. Vgl. auch Compt. rend. **136** (1903), 1676; **137** (1903), 60.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **67** (1903), 323.

[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **37** (1918), 266. — Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 140.

cyanat zu und läßt das Gemisch 1/2 bis 1 Stunde lang kochen; zuweilen ist ein längeres Erhitzen notwendig. Einige der Phenylurethane sind auch in der siedenden Petroleumfraktion schwer löslich; man setzt in diesem Falle 10 bis 20 % des Volumens an absolutem Alkohol zu. In der Kälte scheiden sich die Urethane aus; zum Umkristallisieren verwendet man dieselbe Petroleumfraktion.

Mit Linalool, das sich nach Walbaum und Hüthig, wie oben gezeigt, in das Phenylurethan überführen läßt, und mit Geraniol erzielte Weehuizen keine guten Ergebnisse, was wahrscheinlich auf das zu lange und zu hohe Erhitzen zurückzuführen ist.

Wenn es, wie beim Dihydrocuminalkohol[1]), nicht gelingt, ein Phenylurethan zu erhalten, so kann man statt des Phenylisocyanats das α-Naphthylisocyanat verwenden und gelangt so zu Naphthylurethanen[2]).

Beim Vermischen molekularer Mengen der beiden Komponenten tritt gewöhnlich (z. B. beim Geraniol) starke Erwärmung ein, und das Ganze erstarrt nach etwa 12 Stunden zu einer festen Masse. Bleibt das Produkt flüssig (z. B. beim Terpineol), so behandelt man es mit Wasserdampf und kocht es mit Petroläther (wie oben beschrieben) aus.

Das Gemisch aus Linalool und Naphthylisocyanat muß etwas erwärmt werden, damit die Reaktion eintritt. Die rohen Naphthylurethane kristallisiert man aus verdünntem Methylalkohol um.

Verschiedene Naphthylurethane von Terpenalkoholen, aromatischen Alkoholen und Phenolen sind von Neuberg und Hirschberg[3]) dargestellt worden.

Zum Nachweis und zur Kennzeichnung von Terpenalkoholen kann man sich auch der Allophanate bedienen.

Es war bekannt, daß durch Einwirkung von gasförmiger Cyansäure auf primäre und sekundäre Alkohole neben kleineren Mengen von Urethanen vor allem Allophanate gebildet werden. Wie A. Béhal[4]) fand, läßt sich die Reaktion auch auf tertiäre Alkohole anwenden. Insbesondere können Phenole und Terpenalkohole auf diesem Wege nachgewiesen werden.

Um die charakteristischen Allophanate zu gewinnen, leitet man gasförmige Cyansäure in den Alkohol und wäscht das Reaktionsprodukt mit Äther. Nachdem der überschüssige Alkohol und die nebenbei entstehenden Urethane entfernt worden sind, wird der Rückstand aus heißem Alkohol, Benzol oder Aceton umkristallisiert.

Die Allophanate sind kristallinische, geruchlose, in kaltem Äther sehr wenig, in kaltem Alkohol schwach lösliche Körper. Die Allophanate der tertiären aliphatischen Alkohole, ebenso der Phenole, werden durch kochendes Wasser unter Bildung von Kohlensäure, Harnstoff und Alkohol verseift. Unter

---

1) Walbaum und Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. 71 (1905), 459.

2) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 32.

3) Biochem. Zeitschr. 27 (1910), 339.

4) Compt. rend. **168** (1919), 945.

den Terpenalkoholen, die sich sonst normal verhalten, nimmt Linalool[1]) eine Sonderstellung ein.

Für viele Terpenalkohole sind auch die Glucoside zur Identifizierung geeignet.

E. Fischer und Raske[2]) stellten die Glucoside des Menthols und Borneols dar, indem sie β-Acetobromglucose bei Gegenwart von Silbercarbonat auf die Alkohole einwirken ließen. Die hierbei erhaltenen entsprechenden Tetraacetyl-glucoside wurden dann zur Gewinnung der reinen Glucoside verseift.

E. Fischer und Helferich[3]) schüttelten zur Darstellung des β-Geraniol-d-glucosids Geraniol mit Acetobromglucose in Äther mit Silberoxyd. Durch Verseifen des entstandenen Tetraacetyl-β-geraniol-d-glucosids (Smp. 29 bis 30°) mit Bariumhydroxyd wurde das β-Geraniol-d-glucosid $C_{16}H_{28}O_6 + H_2O$ (Smp. 58°) erhalten.

Auf dieselbe Weise wie Fischer und Raske hat Hämäläinen[4]) eine Anzahl β-Glucoside der Terpenalkohole gewonnen. Sämtliche Glucoside werden von Mineralsäuren und von Emulsin gespalten.

Das α-Glucosid des Menthols stellten E. Fischer und Bergmann[5]) dar.

a) Grenzalkohole (gesättigte).

Methylalkohol, CH_3OH, tritt oft bei der Wasserdampfdestillation pflanzlicher Stoffe unter den Destillationsprodukten auf, und zwar findet er sich wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser häufig nur in den Destillationswässern, meist zusammen mit Furfurol und Diacetyl[6]). Es ist anzunehmen, daß sich diese drei Körper während der Destillation durch Zersetzungsvorgänge aus der Cellulose des Rohmaterials bilden. Bis jetzt ist Methylalkohol nachgewiesen worden im Destillationswasser des Kopalöls, Cypressenöls, Sadebaumöls, Vetiveröls, Irisöls, der Rameh-Blätter (*Boehmeria* spec. div.) und anderer Blätter, des Sappanblätteröls, im Öl aus den Blättern von *Indigofera galegoides,* in den Blättern des Guatemala-Indigos,

---

[1]) Siehe Seite 422, Anm.

[2]) Berl. Berichte **42** (1909), 1465.

[3]) Liebigs Annalen **383** (1911), 68.

[4]) Biochem. Zeitschr. **49** (1913), 398; **50** (1913), 209, 220; **53** (1913), 423. — Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1604, 1925; **1913**, II. 869.

[5]) Berl. Berichte **50** (1917), 711.

[6]) Methylalkohol ist neben Formaldehyd anscheinend ein häufiger Bestandteil der Blätter. Er wurde von Nicloux (Bull. Soc. chim. IV. **13** [1913], 935, 939; Chem. Zentralbl. **1913**, II. 1776 und 1777) in denen des Efeus und von *Evonymus* nachgewiesen.

im Pfirsichöl, Cocablätteröl, Baumwollkrautöl, in den Destillationswässern des westindischen Sandelholzöls, Teeöls, Nelkenöls, des Öls von *Eucalyptus amygdalina,* des Bayöls, Kerbelöls, Angelicaöls, Pastinacöls, Bärenklauöls, des Öls aus den Früchten von *Heracleum giganteum,* von *Monarda fistulosa, Datura stramonium,* des Ageratumöls und des Schafgarbenöls. Außerdem als Myristat im Irisöl, als Benzoat im Tuberosenöl (?) und Ylang-Ylangöl, als Cinnamat im Wurzelöl von *Alpinia malaccensis* und im Wartaraöl, als Salicylat im Tuberosenpomadenöl, Birkenrindenöl, Canangaöl, Rautenöl, Cassieblütenöl, Teeöl, Wintergrünöl und außerdem in zahlreichen Pflanzen (siehe unter Salicylsäuremethylester), als Anthranilsäureester im Neroli- und Jasminöl, als Methylanthranilsäureester im Mandarinenöl.

Identifiziert werden kann der Methylalkohol durch den Sdp. 64°, die Dichte 0,810 bei 15°, sowie durch die Überführung in Jodmethyl, in den bei 54° schmelzenden neutralen Oxalester oder in den Benzoesäure- oder Salicylsäureester.

Äthylalkohol, C_2H_5OH. Als normaler Bestandteil ätherischer Öle ist Äthylalkohol nur vereinzelt beobachtet worden, nämlich im Vorlauf des Indigoferaöls, im Öl von *Datura stramonium,* im Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia,* im Schafgarbenöl und in den Destillationswässern von *Eucalyptus amygdalina,* Kerbelöl, Angelicaöl, Pastinacöl und von *Heracleum giganteum.* Sein Vorkommen im Destillat von in Gärung übergegangenen Rosenblättern wurde schon oben erwähnt. Im veresterten Zustande findet er sich als Butyrat im Bärenklauöl und im Öl von *Heracleum giganteum,* als Caprinat im Cognacöl und als Cinnamat im Storaxöl und im Kaempferiaöl. Eine wesentliche Rolle spielt Äthylalkohol als eins der am meisten gebrauchten Verfälschungsmittel ätherischer Öle.

Nachgewiesen wird er durch seine Konstanten (Sdp. 78°; d_{15° 0,794) sowie durch Überführung in Äthyljodid oder Jodoform.

n-Butylalkohol, $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$, kommt als Ester im Römisch Kamillenöl vor. Er hat bei 20° das spezifische Gewicht 0,810 und siedet bei 117°; sein Phenylurethan schmilzt zwischen 55 und 56°[1]).

[1]) Blaise, Bull. Soc. chim. III. 29 (1903), 327.

Isobutylalkohol, $\frac{CH_3}{CH_3}>CHCH_2OH$, ist nach H. G. Smith im Destillationswasser von *Eucalyptus amygdalina* enthalten. Sein Siedepunkt liegt bei 108,4°, das spez. Gewicht bei 0,8003 (18°); er liefert ein bei 80° schmelzendes Phenylurethan[1]).

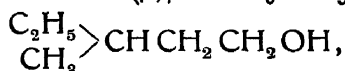
Amylalkohol, $C_4H_9 \cdot CH_2OH$ ist im Apfelöl und im Baumwollkrautöl nachgewiesen worden, und zwar durch Oxydation zu Baldriansäure und Analyse des Silbersalzes der Säure.

Isoamylalkohol, $\frac{CH_3}{CH_3}>CHCH_2CH_2OH$, ist frei ein Bestandteil des Java-Citronellöls, des Réunion-Geraniumöls[2]), des Öls von *Eucalyptus globulus, E. amygdalina,* des Lavendelöls und französischen Pfefferminzöls. Verestert kommt er vor im Öl von *Eucalyptus globulus, E. aggregata,* im Römisch Kamillenöl und im Cognacöl.

Sein zum Husten reizender Geruch, der Siedepunkt 131°, das bei 52 bis 53° schmelzende Phenylurethan sowie die Oxydation zu Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure lassen ihn leicht erkennen.

n-Hexylalkohol, $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$, ist als Ester im Wurmfarnöl, Bärenklauöl und im Öl von *Heracleum giganteum* enthalten. Er siedet bei 157° und hat das spez. Gewicht 0,8204 (20°). Bei der Oxydation liefert er Capronsäure, Sdp. 205°.

Aktiver Hexylalkohol (β,β-Methyläthylpropylalkohol)

$$\frac{C_2H_5}{CH_3}>CH\,CH_2\,CH_2OH,$$

findet sich als Angelicasäureester im Römisch Kamillenöl. Er ist durch seine Rechtsdrehung bemerkenswert, $[\alpha]_D + 8,2°$; $d_{15°}$ 0,829; Sdp. 154°. Chromsäuregemisch oxydiert ihn zu der bei 196 bis 198° siedenden aktiven Capronsäure.

Heptylalkohol. Von Heptylalkoholen wurde Methyl-n-amylcarbinol, $\frac{CH_3}{CH_3(CH_2)_4}>CHOH$, von Masson[3]) im Nelkenöl nachgewiesen. Er gibt folgende Konstanten an:

---

[1]) Blaise, Bull. Soc. chim. III. **29** (1903), 327.

[2]) Es ist nicht sicher festgestellt worden, ob hier gewöhnlicher Isoamylalkohol vorliegt.

[3]) Compt. rend. **149** (1909), 630.

Sdp. 157 bis 158°, $d_{0°}$ 0,8344. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch geht der Alkohol in Methyl-n-amylketon (Smp. des Semicarbazons 122 bis 123°) über, was zu seinem Nachweis benutzt werden kann. Hierzu eignet sich auch der Brenztraubensäureester, dessen Semicarbazon bei 118 bis 119° schmilzt.

n-Octylalkohol, $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, kommt vielleicht in freiem Zustande im Bärenklauöl und im Öl von *Heracleum giganteum* vor, worin er sich auch als Acetat befindet. Als Propionat (?) ist er im Pastinacöl gefunden worden, als Butyrat im Wurmfarnöl und Pastinacöl, als Isovalerianat im Wurmfarnöl, als Capronat, Caprinat und Laurinat im Bärenklauöl.

Der Nachweis erfolgt durch die Konstanten (Sdp. 196 bis 197°; $d_{16°}$ 0,8278) sowie durch Oxydation zu Octylaldehyd (dessen β-Naphthocinchoninsäure bei 234° schmilzt) oder zu Caprylsäure vom Smp. 16,5° und Sdp. 232 bis 234°.

d-Äthyl-n-amylcarbinol, $C_2H_5CH(OH)C_5H_{11}$, wurde von Schimmel & Co.[1]) im japanischen Pfefferminzöl aufgefunden. Der aus dem Phthalat zurückgewonnene Alkohol zeigte die Konstanten: Sdp. 56° (3,5 mm), $d_{15°}$ 0,8279, $\alpha_D + 6°17'$, $n_{D20°}$ 1,42775. Nach der Destillation bei gewöhnlichem Druck waren die Eigenschaften: Sdp. 178,5 bis 179,5°, $d_{15°}$ 0,8276, $\alpha_D + 6°26'$, $n_{D20°}$ 1,42755. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure wurde Capronsäure erhalten.

Synthetisch stellten Schimmel & Co.[2]) diesen Alkohol dar, indem sie Capronaldehyd mit Äthylmagnesiumjodid in Reaktion brachten. Das synthetische i-Äthyl-n-amylcarbinol hatte die Konstanten: Sdp. 176 bis 177,5°, $d_{15°}$ 0,8286, $n_{D20°}$ 1,42785, Mol.-Refr. 40,55, saurer Phthalester, Smp. 65 bis 65,5°.

n-Nonylalkohol, $CH_3(CH_2)_7CH_2OH$, ist als Caprylsäureester im süßen Pomeranzenöl aufgefunden worden. Er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 213,5° und hat einen rosenartigen, dem des Citronellols verwandten Geruch. Stephan[3]) gibt für den durch den Phthalester gereinigten Alkohol folgende Eigenschaften an:

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 101.

[2]) Ebenda April 1913, 79.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 532.

Sdp. 98 bis 101° (12 mm), $d_{15°}$ 0,840[1]), $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D15°}$ 1,43582. Identifizieren kann man den Nonylalkohol durch seine Oxydationsprodukte (Nonylaldehyd und Pelargonsäure, Smp. 12,5°), sowie durch das bei 62 bis 64° schmelzende Phenylurethan.

Ein **sekundärer Nonylalkohol,** Methyl-n-heptylcarbinol, $\frac{CH_3}{CH_3(CH_2)_6}>CHOH$, ist von Power und Lees[2]) in einem algerischen Rautenöl und von Masson[3]) im Nelkenöl aufgefunden worden. Seine Eigenschaften werden folgendermaßen angegeben:

Sdp. 198 bis 200° (765 mm), $d_{16°}^{19°}$ 0,8273, α_D (50 mm) — 3° 44′ (Power und Lees); Sdp. 195 bis 196°, $d_{0°}$ 0,8399 (Masson).

Man kann ihn kennzeichnen durch Oxydation zum Methyl-n-heptylketon und dessen Überführung in das Semicarbazon (Smp. 118 bis 119°). Mit Brenztraubensäure bildet er einen bei 126 bis 127° (16 mm) siedenden Ester, dessen Semicarbazon bei 117° schmilzt.

Den optischen Antipoden dieses Methylheptylcarbinols fanden Haller und Lassieur[4]) im ätherischen Kokosnußöl. Seine Konstanten waren: $d_{4°}^{25°}$ 0,823, $\alpha_D + 2°$, $n_{D21°}$ 1,4249, Mol.-Refr. 44,8. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Methylheptylketon.

Decylalkohol, $C_{10}H_{22}O$, ist im Moschuskörneröl festgestellt worden.

Undecylalkohol. Ein sekundärer Undecylalkohol, Methyl-n-nonylcarbinol $\frac{CH_3}{CH_3(CH_2)_8}>CHOH$, ist gleichfalls in dem vorher erwähnten algerischen Rautenöl beobachtet worden. Power und Lees[2]) geben für den gereinigten Alkohol folgende Konstanten an:

Sdp. 231 bis 233°, α_D (25 mm) — 1° 18′.

Nachgewiesen wird er durch Oxydation zum Methyl-n-nonylketon (Smp. des Oxims 46°; Smp. des Semicarbazons 123 bis 124°).

Im Trawasblätteröl wies van Romburgh[5]) ebenfalls l-Methyl-n-nonylcarbinol (α_D — 5° 40′) nach. Dagegen stellten Haller und

---

[1]) Reiner synthetischer Nonylalkohol hat $d_{15°}$ 0,830. Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Journ. chem. Soc. **81** (1902), 1592.

[3]) Compt. rend. **149** (1909), 630.

[4]) Ebenda **151** (1910), 697.

[5]) Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Sitzung vom 28. X. 1911, S. 325.

Lassieur[1]) im ätherischen Kokosnußöl rechtsdrehendes Methylnonylcarbinol fest, das folgende Eigenschaften hatte: $d_{4^\circ}^{23^\circ}$ 0,827, α_D + 1° 10′, n_{D23° 1,4336, Mol.-Refr. 54,1. Die Oxydation mit Chromsäuremischung führte zu einem Keton, dessen Semicarbazon bei 120 bis 122° schmolz.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, der bisher nur im tierischen Organismus aufgefunden worden ist, ist nach Semmler, Jonas und Rönisch[2]) ein Bestandteil des Ammoniakgummiöls.

b) Ungesättigte aliphatische Alkohole.

Von niederen Gliedern der ungesättigten aliphatischen Alkohole sind zu nennen: Der im Teeblätteröl enthaltene Alkohol $C_6H_{12}O$, der vielleicht als ein Hexylenalkohol anzusehen ist.

β-γ-**Hexenol** (Hexen-3-ol-6), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, wurde als freier Alkohol im spanischen Thymianöl aufgefunden; sein Phenylessigsäureester ist im Nachlauf des japanischen Pfefferminzöls nachgewiesen worden. Das β-γ-Hexenol hat folgende Konstanten: Sdp. 55 bis 56° (9 mm), 156 bis 157° bei mittlerem Atmosphärendruck, d_{15° 0,8508, α_D — 0° 10′, n_{D20° 1,48030. Der Geruch des Alkohols erinnert in großer Verdünnung an Gras und frisches Laub.

Der im Gaultheriaöl vorkommende Alkohol $C_8H_{16}O$ ist vielleicht als ein Octylenalkohol anzusehen.

Undecylenalkohol, $C_{11}H_{22}O$, findet sich als Undecen-1-ol-10 im Trawasblätteröl vor. Sdp. 233°; d_{10° 0,835. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht ein Keton, dessen Semicarbazon bei 113° schmilzt, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dagegen 2-Ketodecylsäure

c) Aliphatische Terpenalkohole.

Von weit größerem Interesse als die genannten sind die aliphatischen Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$, Linalool, Geraniol und Nerol, sowie der gleichfalls ungesättigte Alkohol mit offener

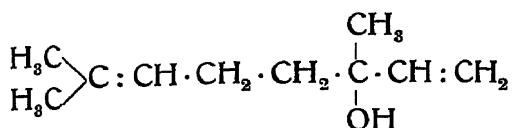
---

[1]) Compt. rend. **151** (1910), 697.
[2]) Berl. Berichte **50** (1917), 1832.

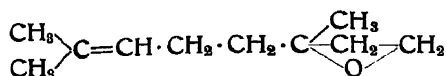
Kohlenstoffkette $C_{10}H_{20}O$, Citronellol, die sowohl frei, als auch in Gestalt von Estern in ätherischen Ölen vorkommen und wegen ihres Wohlgeruches wichtige Bestandteile dieser sind.

Linalool.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Das Linalool[1]) („Licareol“ Barbiers), das ziemlich verbreitet ist und in beiden optischen Modifikationen vorkommt, bildet den Hauptbestandteil der Linaloeöle. Die mexikanischen Linaloeöle enthalten d- und l-Linalool, während bei den Cayenne-Linaloeölen bisher nur linksdrehendes Linalool beobachtet worden ist.

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot CH:CH_2$$

Außerdem ist es enthalten als d-Linalool im canadischen Schlangenwurzelöl, Muskatnußöl, Schiuöl, Wartaraöl, süßen Pomeranzenöl, ätherischen Kakaoöl, Corianderöl und Ammoniakgummiöl; als l-Linalool im Öl von *Amomis jamaicensis,* Ylang-Ylangöl, Champacablütenöl, Schiuöl, Ceylon-Zimtöl, Blätteröl von *Cinnamomum Loureirii,* Lorbeerblätteröl, Sassafrasblätteröl, Rosenöl, Réunion-Geraniumöl, Öl von *Skimmia laureola,* Bergamottöl, Neroliöl, Petitgrainöl, Citronenöl, italienischen Limettöl, sizilianischen Lavendelöl, Spiköl, Thymianöl, Öl von *Thymus mastichina, Majorana onites,* Spanisch Hopfenöl, Muskateller Salbeiöl, deutschen und französischen Basilicumöl, Öl von *Ocimum canum* und im russischen Krauseminzöl. Bei einigen anderen Ölen, in denen Linalool nachgewiesen wurde, fehlen Angaben über Drehungsrichtung des Alkohols; es sind dies Terpentinöl von *Pinus Jeffreyi,* Citronellöl (?), Öl von *Kaempferia ethelae,* Hopfenöl, Champacaöl (unechtes), Rindenöl von *Cinnamomum pedunculatum,* Wurzelöl von *Cinnamomum Loureirii,* Seychellen-Zimtöl, Öl von *Ocotea pretiosa* (?), Kuromojiöl, Goldlackblütenöl,

[1]) Da Linalool unter den Terpenalkoholen insofern eine Sonderstellung einnimmt, als es mit Cyansäure kein kristallinisches Allophanat (siehe S. 416) wie andere Alkohole gibt, glaubt A. Béhal [Bull. Soc. chim. IV. 25 (1919), 452], daß Linalool kein Alkohol, sondern ein Oxyd mit nebenstehender Konstitutionsformel sei.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\!\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \\ \quad \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

Pfirsichöl, Öl von *Robinia pseudacacia, Fagara xanthoxyloides, Orixa japonica, Barosma venusta,* Toddaliaöl, Pompelmusblätteröl, Pompelmusschalenöl, Limettblätteröl, Mandarinenöl, Öl von *Jasminum odoratissimum, Mentha aquatica, Ocimum sanctum, Tagetes minuta* und Gardeniaöl. Als Acetat kommt Linalool vor im Sassafrasblätteröl, Rindenöl von *Cinnamomum pedunculatum,* Bergamottöl, Petitgrainöl, Citronenöl, Neroliöl, italienischen Limettöl, Jasminblütenöl, Lavendelöl, Muskateller Salbeiöl, Blätteröl von *Mentha citrata,* Gardeniaöl, als Butyrat im Lavendelöl, als Isobutyrat im Ceylon-Zimtöl und als Isovalerianat im Sassafrasblätteröl. Auch findet es sich verestert im Hopfenöl.

Das in der Parfümerie vielfach verwendete Linalool wird stets durch fraktionierte Destillation, meist aus Linaloeölen, hergestellt.

Je nach dem Ausgangsmaterial und der Art der Darstellung werden Präparate erhalten, die in ihren Eigenschaften geringe Unterschiede aufweisen; bei der Beurteilung der Reinheit eines Präparates kann man folgende Daten zugrunde legen:

Sdp. 197 bis 199°, 85 bis 87° (10 mm), d_{15° 0,870 bis 0,875, n_{D20° 1,4630 bis 1,4690[1]). Sdp. 198 bis 199° (760 mm), 88,3 bis 89,5° (13 mm), d_{15° 0,870, n_{D20° 1,4668[2]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an technischen Präparaten eigener Fabrikation folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 198 bis 200°, 69 bis 71° (4 mm), d_{15° 0,866 bis 0,873, α_D — 3° bis — 18° und + 9° bis + 13°, n_{D20° 1,461 bis 1,465, löslich in 10 bis 15 Vol. 50%igen, in 4 bis 5 Vol. 60%igen und in 1 bis 2 Vol. 70%igen Alkohols.

Will man den erhaltenen Alkohol von indifferenten Verbindungen, z. B. Terpenen, befreien, so kann man ihn nach dem von Tiemann[3]) angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Linalools in das Natriumsalz des sauren Phthalsäureesters überführen, das in Wasser löslich und durch alkoholisches Kali verseifbar ist; das regenerierte Linalool muß der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Äther entzogen werden, da es, wie die Abnahme des Drehungs-

---

[1]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 110.

[2]) Gildemeister, Arch. der Pharm. **233** (1895), 179.

[3]) Berl. Berichte **31** (1898), 837.

vermögens beweist, Veränderungen[1]) erleidet, sobald es aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben wird. Tiemann gibt für sein auf diese Weise gereinigtes Linalool an: Sdp. 86 bis 87° (14 mm), $d_{20°}$ 0,8622, n_D 1,46108.

Reines Linalool, das durch Spaltung des Linalylphenylurethans (Smp. 64°) von Schimmel & Co.[2]) gewonnen wurde, sott bei 199 bis 200° und hatte $d_{15°}$ 0,8666, α_D —17° 41′, $n_{D20°}$ 1,46238.

Bei ihrem durch Synthese (siehe später) erhaltenen Linalool stellten Ruzicka und Fornasir[3]) fest: Sdp. 194 bis 197° (720 mm), 86 bis 88° (13 mm), $d_{15°}$ 0,8649 und 0,8654.

Das Drehungsvermögen ist nicht feststehend; als höchste Ablenkungen wurden bisher beobachtet für l-Linalool aus Limettöl $[\alpha]_D$ — 20° 7′[4]), für d-Linalool aus süßem Pomeranzenschalenöl $[\alpha]_D$ + 19° 18′[5]). In den meisten Fällen und besonders bei schwach drehenden Präparaten dürfte es sich immer um Gemische der beiden optischen Modifikationen handeln, wobei die im Überschuß vorhandene den Ausschlag gibt.

Paolini und Divizia[6]) versuchten, Linalool mit Hilfe der Strychninsalze des sauren Linalylphthalats in die aktiven Komponenten zu zerlegen, fanden aber nur ganz niedrige Werte, für $[\alpha]_D$ + 1,70° und — 1,60°.

Durch Umlagerung läßt sich Linalool, allerdings nur in inaktivem Zustande, gewinnen, wenn Geraniol mit Wasser im Autoklaven auf 200° erhitzt[7]) oder wenn das durch Einwirkung von Salzsäure auf Geraniol entstehende Linalylchlorid mit alkoholischem Kali oder Silbernitrat behandelt wird[8]). Über seine Bildung aus geranylphthalestersaurem Natrium vgl. S. 434.

---

[1]) Diese Veränderungen scheinen chemischer Natur zu sein und nicht auf einer Inversion zu beruhen. Die Drehung des l-Linalools wird beim Kochen mit Kali nicht geändert. Charabot, Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 549.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 139. — Das Linalylphenylurethan dreht im gleichen Sinne wie das dazu gehörige Linalool. $[\alpha]_D$ — 12,2°.

[3]) Helvet. chim. acta **2** (1919), 188.

[4]) Gildemeister, Arch. der Pharm. **233** (1895), 179.

[5]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **62** (1900), 529.

[6]) Rend. della R. Accademia dei Lincei, Roma (5), **23** (1914), II. 171. Chem. Zentralbl. **1915**, I. 606.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 25.

[8]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 832. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1909**, 27.

Linalool entsteht auch, wie Power und Kleber[1]) zeigten, durch Anlagerung von Wasser an Myrcen nach dem Bertramschen Hydratationsverfahren.

Ein direkter Aufbau des Linalools aus einfachen Verbindungen ist Ruzicka und Fornasir[2]) mit Hilfe der von Nef entdeckten Reaktion zwischen Natriumacetylenverbindungen und Ketonen gelungen.

Sie lösten Methylheptenon in absolutem Äther, versetzten es in der Kälte mit einer Suspension von Natriumamid in Äther und leiteten in das gut gekühlte Gemisch einen langsamen Strom gereinigten Acetylens ein. Es wurde dabei in einer Ausbeute von etwa 80 % Dehydrolinalool erhalten. Die Reduktion des Dehydrolinalools zu Linalool geschieht durch Zugabe von Natrium zur Lösung des Dehydrolinalools in Äther; nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde Wasser zugesetzt bis zur Lösung des Natriums. Das dabei entstandene Linalool hatte die richtigen Konstanten (s. oben). Das Phenylurethan schmolz bei 63 bis 65°.

Durch diese Synthese wurde die Richtigkeit der auf S. 422 aufgeführten Tiemann-Semmlerschen Formel [2,6-Dimethyloctadien-(2,7)-ol-(6)] bestätigt.

Als ungesättigter Alkohol mit zwei Doppelbindungen zeigt auch Linalool Additionsreaktionen, es verbindet sich mit Brom und mit Halogenwasserstoffsäuren. Mit diesen entstehen unter Wasserabspaltung dieselben Verbindungen, die auch aus Geraniol erhalten werden[3]). Linalylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$ (Sdp. 94 bis 96° [6 mm]), Linalylbromid, $C_{10}H_{17}Br$ (Sdp. 102 bis 103° [6 mm], $d_{15°}$ 1,11450, n_D 1,507).

Die ungesättigte tertiäre Natur dieses Alkohols prägt sich in seinem Verhalten gegen Reagenzien aus; während Alkalien in der Kälte wenig auf ihn einwirken, wird er durch organische Säuren entweder in Geraniol, Nerol oder, besonders bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure, in Terpineol umgewandelt, während Mineralsäuren unter Wasserabspaltung oder Wasseranlagerung Verbindungen mit ringförmiger Struktur bilden. So entsteht beim Schütteln mit 5-prozentiger Schwefelsäure Terpinhydrat[4]), beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid Geranylacetat, das Acetat des dem angewendeten Linalool entgegengesetzt

---

[1]) Pharm. Rundsch. (New York) 13 (1895), 60. — Vgl. aber unter Myrcen, S. 305.

[2]) Helvet. chim. acta 2 (1919), 182.

[3]) Dupont u. Labaune, Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 21; April 1910, 42.

[4]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 28 (1895), 1837.

drehenden festen Terpineols[1]), sowie Nerylacetat[2]). Ameisensäure führt Geraniol bei mittlerer Temperatur (20°) ebenfalls in die Ester des Ausgangsmaterials und des diesem entgegengesetzt drehenden festen Terpineols über; in gelinder Wärme hingegen (60 bis 70°) findet Wasserabspaltung und Bildung der Kohlenwasserstoffe Dipenten und Terpinen statt[3]).

Gegen die einzelnen Oxydationsmittel verhält sich Linalool verschieden. Mit ganz verdünnter Permanganatlösung bilden sich wahrscheinlich zunächst, unter gleichzeitiger Wasseranlagerung, mehrwertige Alkohole, die nicht im reinen Zustande isolierbar sind und bei weiterer Oxydation mit Permanganat oder Chromsäuregemisch in Aceton und Lävulinsäure gespalten werden[4]). Oxydiert man Linalool nur mit Chromsäuregemisch, so erleidet es durch das saure Oxydationsmittel zunächst eine Umlagerung und wird dann in den Aldehyd des Geraniols, Citral, übergeführt[5]); die Oxydation geht aber meist noch weiter und man erhält nebenbei Abbauprodukte des Citrals, nämlich Methylheptenon, Lävulinsäure usw. Das von Bertram und Walbaum[5]) bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd beobachtete kristallisierte Derivat hat sich als Terpinhydrat erwiesen, das seine Entstehung wohl in erster Linie dem Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds an Mineralsäure verdankt.

Durch Überleiten von Linalooldämpfen über aktiviertes Kupfer bei 130 bis 140° erhielt Enklaar[6]) einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der wahrscheinlich mit Myrcen identisch ist. Sdp. 62° (14 mm), $d_{15°}$ 0,802, $n_{D15°}$ 1,47.

Beim Erhitzen mit Schwefel auf 160° entstehen aus Linalool und Linalylacetat schwefelhaltige Verbindungen, die H. Erdmann[7]) „Thiozonide" genannt hat. Das Monothiozonid des Linalylacetats, das wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_2S_3$ besitzt, ist ein schwarzbrauner Sirup von eigenartigem Geruch. Mit Salzen und Sulfiden der Schwermetalle entstehen in geeigneten Lösungs-

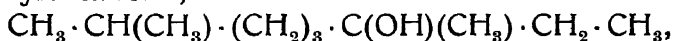
---

[1]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 109.
[2]) Zeitschel, Berl. Berichte 39 (1906), 1780.
[3]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 601.
[4]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2130.
[5]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 599.
[6]) Chem. Weekblad 9 (1912), 68; Chem. Zentralbl. 1912, I. 726.
[7]) Liebigs Annalen 362 (1908), 137.

mitteln Niederschläge, von denen die Goldverbindung besonders charakteristisch ist. Linalool scheint mit beiden Doppelbindungen zu reagieren unter Bildung eines Dithiozonids, das aber nicht isoliert werden konnte, da unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die Verbindung $C_{10}H_{16}OS_5$ entstand.

Beim Behandeln mit Reduktionsmitteln, wie Natrium oder Zinkstaub, nimmt Linalool keinen Wasserstoff auf, verliert aber sehr leicht seinen Sauerstoff unter Bildung des zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffs Linaloolen (identisch mit Dihydromyrcen), $C_{10}H_{18}$; dieser entsteht, wenn Linalool mit Natriummetall in alkoholischer Lösung behandelt oder mit Zinkstaub auf 220 bis 230° erhitzt wird[1]. Einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, höchstwahrscheinlich Cyclolinaloolen, erhielt Chapman[2] bei der Destillation von dem aus der Leber von Dornhaien, Spinaciden, erhaltenen Spinacen über Natrium. Die Eigenschaften stimmen mit den für Cyclolinaloolen in der Literatur[3] angegebenen gut überein[4].

Durch Reduktion des Linalools mit Hilfe von Nickel und Wasserstoff erhielt Enklaar[5] außer 2,6-Dimethyloctan auch 2,6-Dimethyloctanol-6,

$$CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_3 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

was die Richtigkeit der von Tiemann und Semmler aufgestellten Formel bestätigt.

Barbier und Locquin[6] haben die Hydrierung des Linalools mit Platin und Wasserstoff vorgenommen, die bei niedriger Temperatur verläuft, und als Reaktionsprodukt ebenfalls 2,6-Dimethyloctanol-6 erhalten.

Die Ester des Linalools sind, soweit sie für die ätherischen Öle in Betracht kommen, mehr oder weniger stark und angenehm riechende Flüssigkeiten, die sich bei Atmosphärendruck nicht

---

[1] Semmler, Berl. Berichte 27 (1894), 2520.

[2] Journ. chem. Soc. 111 (1917), 56; 113 (1918), 458.

[3] Berl. Berichte 27 (1894), 2521; 34 (1901), 3128; Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 91.

[4] Dieser Befund ist sehr interessant, denn er zeigt die Verwandtschaft eines Kohlenwasserstoffs tierischer Herkunft mit den bisher ausschließlich als Produkte pflanzlichen Ursprungs bekannten Terpenen.

[5] Berl. Berichte 41 (1908), 2083; Recueil des trav. chim. des P.-B. 27 (1908), 411; Chem. Zentralbl. 1908, II. 1926.

[6] Compt. rend. 158 (1914), 1554.

unzersetzt destillieren lassen; ihre synthetische Darstellung stößt insofern auf Schwierigkeiten, als Linalool gegen Säuren ziemlich empfindlich ist und Umlagerungen erleidet, so daß die beim Kochen von Linalool mit Säureanhydriden oder nach dem Verfahren des Deutschen Reichs-Patents 80711 erhaltenen Produkte wohl der Hauptsache nach aus Estern des Linalools bestehen, daneben aber auch solche des Geraniols und Terpineols enthalten.

Der mit Geranioläthyläther identische Linalooläthyläther (Sdp. 192°) wurde von Dupont und Labaune[1]) aus Äthylbromid und Linaloolnatrium, das man mit Hilfe von Natriumamid darstellte, erhalten.

Zur Identifizierung des Linalools geeignete Verbindungen sind das Phenylurethan[2]) vom Smp. 65 bis 66° und das α-Naphthylurethan[2]) vom Smp. 53°. Zum weiteren Nachweis kann man das Linalool durch Oxydation in Citral überführen und dieses durch die von Doebner entdeckte Citryl-β-naphthocinchoninsäure charakterisieren (s. Citral). Bei gleichzeitiger Gegenwart von Citral oder Citronellal werden diese vorher durch die Bisulfitverbindung abgeschieden.

Zur quantitativen Bestimmung von Linalool empfehlen Jeancard und Satie[3]), das betreffende Öl vor der Acetylierung mit einem indifferenten Mittel zu verdünnen, ein Verfahren, das schon mehrere Jahre vorher von Boulez vorgeschlagen und in Schimmels Berichten eingehend besprochen worden ist[4]).

Geraniol.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Der dem Linalool isomere, sich von ihm aber durch optische Inaktivität, höheren Siedepunkt und höheres spezifisches Gewicht unterscheidende Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Geraniol („Lemonol“ von Barbier und Bouveault; „Rhodinol“ von Erdmann und Huth und von Poleck) findet sich im freien wie veresterten Zustande ziemlich häufig in ätherischen Ölen.

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{\displaystyle H\cdot C\cdot CH_2OH}{\|}}{C}\cdot CH_3$$

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1910, 42.

[2]) Siehe S. 414, 415.

[3]) Americ. Druggist 56 (1910), 42. Nach Journ. Soc. chem. Industry 29 (1910), 296.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 127.

Er macht den Hauptbestandteil des Palmarosaöles sowie des deutschen und türkischen Rosenöles aus und ist in beträchtlichen Mengen im Geranium-, Citronell- und Lemongrasöl enthalten. Außerdem ist Geraniol gefunden worden im Öl von *Pseudotsuga Douglasii, Callitris gracilis* (?), *C. intratropica, C. rhomboidea, C. tasmanica,* im Nachlauf von Sadebaumöl, im formosanischen Citronellöl, im Öl von *Cymbopogon coloratus, C. javanensis, C. caesius,* im Gingergrasöl, im Öl von *Amomis jamaicensis,* im canadischen Schlangenwurzelöl, Ylang-Ylangöl, Champacablütenöl, Muskatnußöl, Öl von *Ocotea pretiosa* (?), Sassafrasblätteröl, Bellaryblätteröl, Aburachanöl, Lorbeerblätteröl, Zimtblätteröl, Kuromojiöl, Goldlackblütenöl, Apfelöl, Blätteröl von *Potentilla davurica* (?), in Tetrantheraölen (?), im Cassieblütenöl (von *Acacia cavenia* und *A. Farnesiana),* japanischen Pfefferöl, Öl von *Boronia pinnata,* Pompelmusöl, Neroliöl, Petitgrainöl, mexikanischen und Cayenne-Linaloeöl, Öl von *Darwinia fascicularis* (?), Öl von *Eucalyptus acervula, E. Macarthuri, E. Staigeriana, E. citriodora, Leptospermum Liversidgei, Angophora Bakeri, Stenocalyx pitanga,* Corianderöl, Jasminblütenöl, Verbenaöl, Spiköl (?), Lavendelöl, Öl von *Ocimum canum, Pycnanthemum lanceolatum,* spanischen Thymianöl, Gouftöl und Shô-Gyūöl. Verestert kommt Geraniol vor als Acetat im Nadelöl von *Callitris glauca,* Palmarosaöl, Lemongrasöl, Sassafrasblätteröl, Kuromojiöl, Citronenöl, Petitgrainöl, Öl von *Eucalyptus Macarthuri, E. Staigeriana, Leptospermum Liversidgei,* Öl von *Darwinia fascicularis,* Lavendelöl, als Isovalerianat im Sassafrasblätteröl, als n-Capronat im Palmarosaöl und Lavendelöl und als Tiglinat im Geraniumöl.

β-Geranylglucosid haben Bourquelot und Bridel[1]) in der Pelargoniumpflanze *(P. odoratissimum)* nachgewiesen. Denselben Forschern ist es auch gelungen, dieses Glucosid synthetisch zu gewinnen. β-Geraniol-d-glucosid (Smp. 58°) hatten E. Fischer und Helferich[2]) bereits früher dargestellt.

Geraniol gibt als primärer Alkohol mit wasserfreiem Chlorcalcium eine kristallisierte, in Lösungsmitteln wie Äther, Ligroïn, Benzol, Chloroform, unlösliche Doppelverbindung[3]), die durch

---

[1]) Compt. rend. **157** (1913), 72; Journ. de Pharm. et Chim. VII. **8** (1913), 204.

[2]) Liebigs Annalen **383** (1911), 68.

[3]) Jacobsen, Liebigs Annalen **157** (1871), 234.

Wasser wieder in Chlorcalcium und Geraniol zerlegbar ist; diese Eigenschaft ermöglicht in einfachster Weise die Darstellung chemisch reinen Geraniols (s. unten). Auch mit Magnesiumchlorid, Calcium- und Magnesiumnitrat entstehen kristallisierte Verbindungen[1].

Zur Isolierung des Geraniols aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen u. s. w. sind noch verschiedene andere Verfahren angegeben worden. Sie laufen alle darauf hinaus, daß man entweder durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des rohen Geraniols[2]) oder durch Erwärmen von Geraniol im Wasserbade mit Phthalsäureanhydrid ohne Lösungsmittel[3]) oder in Benzollösung[4]) den sauren Phthalsäureester des Geraniols darstellt und entweder diesen selbst oder sein Natriumsalz, das man in reinem Zustande aus dem kristallisierten Silbersalz gewinnen kann, durch alkoholisches Kali verseift. Die genannten Verfahren besitzen indessen vor der Chlorcalcium-Methode keine Vorzüge, sie sind im Gegenteil umständlicher und liefern durchaus kein reineres Produkt als diese.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte reine Geraniol ist eine optisch inaktive, farblose, rosenartig riechende, ölige Flüssigkeit, die sich bei längerem Aufbewahren unter Luftzutritt durch Sauerstoffaufnahme verändert, wobei auch der Geruch leidet. Die Eigenschaften des Alkohols werden wie folgt angegeben:

Sdp. 110 bis 111° (10 mm), 121° (18 mm), 230° bei Atmosphärendruck[5]). — Sdp. 120,5 bis 122,5° (17 mm), d_{20° 0,8894 (!), n_{D20° 1,4766[6]). — Sdp. 110,5 bis 111° (korr., bei 10 mm), $d\frac{18^\circ}{4^\circ}$ 0,8812[7]), d_{15° 0,880 bis 0,883, n_{D17° 1,4766 bis 1,4786[8]).

An eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten fanden Schimmel & Co.:

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 38.

[2]) Tiemann u. Krüger, Berl. Berichte 29 (1896), 901.

[3]) H. u. E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 15.

[4]) Flatau u. Labbé, Compt. rend. 126 (1898), 1725; Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 633. — Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 60 (1899), 248.

[5]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 508.

[6]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2711.

[7]) H. u. E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 3; Berl. Berichte 31 (1898), 359, Anm. 1.

[8]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 110; 60 (1899), 244.

Sdp. 229 bis 230° (757 mm), 114 bis 115° (12 mm), $d_{15°}$ 0,883 bis 0,886, $n_{D20°}$ 1,476 bis 1,479, löslich in 8 bis 15 Vol. 50 %igen und in 2,5 bis 3,5 Vol. 60 %igen Alkohols.

Als primärer Alkohol geht Geraniol bei der Oxydation in den zugehörigen Aldehyd Citral über und kann aus diesem durch Reduktion wieder erhalten werden[1]; da Citral synthetisch darstellbar ist, so ist damit auch Geraniol in die Reihe der synthetisch zu erhaltenden Verbindungen getreten.

Mit Hilfe der von Sabatier und Senderens[2] angegebenen Reaktion, die in der katalytischen Wirkung von Kupfer auf primäre Alkohole bei hoher Temperatur besteht, erreichte Bouveault[3] eine glatte Überführung des Geraniols in Citral.

Durch Isomerisierung entsteht (neben Terpineol und Nerol) Geraniol oder dessen Acetat aus Linalool, wenn dieses mit Acetanhydrid längere Zeit erhitzt wird[4]; umgekehrt kann Geraniol durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200° (bei höherer Temperatur bilden sich Kohlenwasserstoffe und deren Polymerisationsprodukte) wieder in Linalool zurückverwandelt werden[5]. Wenn Salzsäure auf ein im Wasserbade erwärmtes Geraniol-Toluol-Gemisch einwirkt, so bildet sich Linalylchlorid[6], das mit Silbernitratlösung Linalool liefert[7]. Hierdurch läßt sich erklären, daß Tiemann[7] durch Behandlung der bei der Einwirkung von Salzsäure auf Geraniol entstehenden Reaktionsprodukte mit alkoholischem Kali Linalool erhielt.

Mit dem von Dupont u. Labaune erhaltenen Linalylchlorid ist in der Hauptsache ein Chlorid identisch, das Forster und Cardwell[8] beim Zusammenbringen von Geraniol mit Pyridin und Thionylchlorid gewonnen haben, und das als Geranylchlorid anzusehen ist. Es bildet eine farblose, wie Hopfen riechende Flüssigkeit: Sdp. 103° (14 mm), $d_{25°}$ 0,918, n_D 1,4741, Nitrosat Smp. 101°. Neben dem Geranylchlorid entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$

---

[1] Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 828.

[2] Compt. rend. **136** (1903), 738, 921, 983.

[3] Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 119.

[4] Bouchardat, Compt. rend. **116** (1893), 1253. — Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2714. — Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **58** (1898), 111.

[5] Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 25.

[6] Das Linalylchlorid von Dupont und Labaune ist nicht rein, sondern enthält wahrscheinlich Geraniolderivate.

[7] Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 832. — Dupont u. Labaune, Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1909**, 27.

[8] Journ. chem. Soc. **103** (1913), 1338.

vom Sdp. 174 bis 176°: $d_{25°}$ 0,836, n_D 1,4725, Nitrosat, Smp. 131°. Durch Erhitzen des Geranylchlorids mit Natriumalkoholat bildete sich Geranyläthyläther, eine schwach rosenartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 115° (19 mm), $d_{25°}$ 0,864, n_D 1,4662. (Dupont und Labaune geben für den Äther den Sdp. 218° an.) Die Reduktion der Geranylchlorids in 50 %iger Essigsäure mit Zinkstaub führte zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Sdp. 161°; $d_{25°}$ 0,768; n_D 1,4458, Nitrosat, Smp. 95° unter Zersetzung), der vielleicht Dihydromyrcen (Linaloolen) ist. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Geranylchlorid mit Natriumacetessigester erhielten Forster und Cardwell den Geranylacetessigsäureäthylester, eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 180° (16 mm), $d_{21°}$ 0,962, n_D 1,4688. Durch Kochen dieses Esters mit einer Lösung von Bariumhydroxyd in verdünntem Alkohol entsteht ein Keton, das Geranylaceton, das mit dem Dihydropseudojonon Kerschbaums identisch ist. Durch Umsetzung von Geranylaceton mit Magnesiumbrombenzol resultiert der tertiäre Alkohol Homogeranylphenylmethylcarbinol, eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 206° (19 mm). Der aus Natriummalonsäureester und Geranylchlorid erhaltene Geranylmalonsäureäthylester ist zweifellos dasselbe Produkt wie das von Dupont und Labaune[1]) beschriebene.

Im allgemeinen ist Geraniol nicht in dem Maße durch Säuren veränderbar wie Linalool, doch kann durch saure Reagenzien eventuell Ringschluß unter Bildung von Cyclogeraniol erfolgen. Durch Kochen mit Acetanhydrid wird es quantitativ in das Acetat übergeführt, aber nicht isomerisiert. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure wird es, ebenso wie Linalool, jedoch schwieriger, in Terpinhydrat umgewandelt[2]). Konzentrierte Ameisensäure wirkt, wie Kaliumbisulfat oder Phosphorsäureanhydrid, wasserentziehend auf Geraniol; während durch Kaliumbisulfat ein Kohlenwasserstoff mit offener Kohlenatomkette entstehen soll[3]), bilden sich durch die anderen Reagenzien Terpene, durch Ameisensäure α-Terpineol, Dipenten und Terpinen[4]). Willstätter und Mayer[5]) hydrierten Geraniol mittels Platinmohr und Wasserstoff und erhielten ein Gemisch von 2,6-Dimethyloctan und 2,6-Dimethyloctanol-8. Dieselben Produkte erhielt Enklaar[6]) bei der Reduktion nach der Sabatierschen Methode, wobei

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 3.

[2]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **28** (1895), 2138.

[3]) Semmler, Berl. Berichte **24** (1891), 683.

[4]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 195; **53** (1896), 236. — Stephan, ebenda **60** (1899), 244.

[5]) Berl. Berichte **41** (1908), 1475.

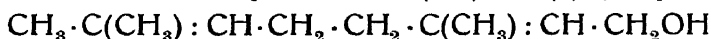
[6]) Ebenda 2083.

außerdem noch ein nicht näher charakterisierter, cyclischer Alkohol $C_{10}H_{20}O$ entstand.

Alkalien wirken in der Kälte kaum auf Geraniol ein; wird es dagegen mit einer konzentrierten alkoholischen Alkalilösung auf 150° erhitzt, so soll sich nach Barbier[1]) unter Kohlensäureabspaltung ein tertiärer Alkohol, $C_9H_{18}O$, bilden; diese Angabe beruht indessen auf einem Irrtum, denn der entstehende Alkohol ist Methylheptenol, $C_8H_{16}O$[2]).

Die durch Addition von Brom und Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Geraniol entstehenden Verbindungen sind meist flüssige und ziemlich leicht veränderliche Körper, doch kann ein kristallisiertes, bei 70 bis 71° schmelzendes Tetrabromid dargestellt werden[3]).

Wie schon auf S. 431 angegeben ist, liefert auch Geraniol bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch zunächst einen Aldehyd, Citral, $C_{10}H_{16}O$[4]), unter besonderen Versuchsbedingungen kann jedoch auch Methylheptenon erhalten werden[5]). Daneben treten aber weitere Abbauprodukte des Citrals auf, sodaß der Übergang durchaus nicht quantitativ erfolgt. Beim Schütteln mit ganz verdünnter Permanganatlösung bilden sich wahrscheinlich zunächst mehrwertige Alkohole, die durch Chromsäuregemisch zu Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure oxydiert werden[6]). Da Geraniol optisch inaktiv und ein primärer Alkohol ist, hat man ihm, gestützt auf das Ergebnis der Oxydation, die Formel eines 2,6-Dimethyl-octadien-(2,6)-ols-(8) (Terpinolenform)

$$CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2OH$$

zugeschrieben[7]). Wie Citronellol kann auch Geraniol Natriumbisulfit anlagern, und zwar 2 Moleküle, da es 2 Doppelbindungen enthält[8]).

Aus den Oxydationsversuchen, die sie auf verschiedene Weise ausführten, folgern A. Kötz und Th. Steche[9]), daß Geraniol

---

1) Compt. rend. **126** (1898), 1423.

2) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 68. — Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 2991.

3) v. Soden u. Treff, Berl. Berichte **39** (1906), 913.

4) Semmler, Berl. Berichte **23** (1890), 2965; **24** (1891), 203.

5) Semmler, ebenda **26** (1893), 2720.

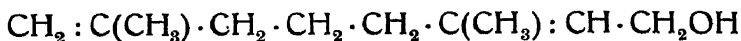
6) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 2130.

7) Ebenda 2132.

8) Labbé, Bull. Soc. chim. III. **21** (1898), 1079.

9) Journ. f. prakt. Chem. II. **107** (1924), 193.

entweder ein Gemisch der Terpinolenform mit der Limonenform:

$$CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2OH$$

darstellt oder aber nur aus der Limonenform besteht. Weitere Untersuchungen darüber werden in Aussicht gestellt.

Das Vorkommen von Estern des Geraniols in ätherischen Ölen ist bereits auf S. 428 erwähnt. Da Geraniol gegen Säuren ziemlich beständig ist, können seine Ester künstlich aus Säureanhydriden und Geraniol allein, oder aber aus Säurechloriden und Geraniol unter Zusatz von Pyridin[1]) dargestellt werden. Die Fettsäureester sind durchweg flüssig und um so schwächer im Geruche, je größer das Molekül des in ihnen vorhandenen Säurerestes ist. Das Formiat und das Acetat sind bei den später besprochenen Estern näher beschrieben.

Von den sonstigen Estern des Geraniols sind noch der Diphenylcarbaminsäureester und der saure Phthalsäureester erwähnenswert, weil beide kristallisieren und der erstere ein zur Identifizierung des Geraniols sehr geeignetes Derivat ist (s. S. 435), während die Phthalestersäure (Smp. 47°)[2]) zur Darstellung reinen Geraniols benutzt werden kann. Zu beachten ist, daß geranylphthalestersaures Natrium bei der Destillation mit Wasserdampf zum Teil in Linalool übergeht[3]). Auch ein Tetrabromid der Phthalestersäure ist bekannt, das bei 114 bis 115° schmilzt; das Silbersalz der Phthalestersäure schmilzt bei 133°. Bei der Darstellung dieser Säure arbeitet man zweckmäßig in Benzollösung; höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst das Geraniol völlig zerstört wird. Weiterhin verdienen noch Erwähnung: Geranyl-α-naphthylurethan (Smp. 47 bis 48°), Geranyl-di-β-naphthylurethan (Smp. 105 bis 107°) und das bei 124° schmelzende Geranylphenylurethan.

Handelt es sich darum, aus einem geraniolhaltigen Öle das Geraniol als solches abzuscheiden, so verfährt man nach Bertram und Gildemeister[4]) folgendermaßen: Gleiche Teile Öl und staubfein gepulvertes Chlorcalcium werden sorgfältig miteinander verrieben; das Gemisch, das sich infolge der eintretenden Reaktion auf 30 bis 40° erwärmt, wird in einem Exsiccator einige Stunden lang an einen kühlen Ort gestellt. Die entstandene feste Masse wird alsdann zerkleinert, mit wasserfreiem Äther, Benzol oder niedrig siedendem Petroläther zerrieben, auf ein Filter gebracht und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch mehrmaliges Waschen mit Äther usw. von den nicht an Chlorcalcium gebundenen Anteilen befreit. Das so erhaltene Gemenge von Geraniol-Chlorcalcium und überschüssigem Chlorcalcium wird durch Wasser

---

[1]) H. u. E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 14; Berl. Berichte **31** (1898), 356.

[2]) Flatau u. Labbé, Compt. rend. **126** (1898), 1725.

[3]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **60** (1899), 252.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. **53** (1896), 233; **56** (1897), 507.

zerlegt, das abgeschiedene Öl mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und schließlich mit Wasserdampf destilliert.

Die Abscheidung des Geraniols aus Gemischen nach diesem Verfahren erfolgt nicht quantitativ, außerdem muß das zu verarbeitende Öl mindestens zu einem Viertel aus Geraniol bestehen. Wenn man nur über geringe Mengen Material verfügt, so benutzt man zur Charakterisierung besser das zuerst von Erdmann und Huth[1]) zu diesem Zwecke empfohlene Diphenylurethan des Geraniols $(C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17}$. Zur Darstellung geben die Genannten folgende Vorschrift[2]): 1 g Öl, 1,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 g Pyridin werden zwei Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt; das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf behandelt und der beim Erkalten erstarrende Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ist gleichzeitig mit dem Geraniol viel Citronellol vorhanden, so ist es schwer, ein reines Präparat zu erhalten, da Citronellol ebenfalls ein, allerdings flüssig bleibendes Diphenylurethan liefert; man gewinnt in diesem Falle zunächst Urethane von niedrigerem Schmelzpunkt (40 bis 50°), die erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol das reine Diphenylurethan des Geraniols vom Schmelzpunkt 82,2° liefern.

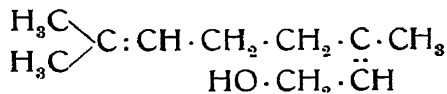
Will man Geraniol noch weiter charakterisieren, so kann man es durch Oxydation in Citral und dieses in die Citryl-β-naphthocinchoninsäure überführen (s. Citral); hierzu muß der Alkohol aber schon ziemlich rein sein und darf namentlich kein Linalool enthalten, da dieses durch Oxydation mit Chromsäuregemisch gleichfalls Citral liefert. Ist neben dem Geraniol Citral zugegen, so muß letzteres zerstört werden, was z. B. durch Behandlung mit schwefliger Säure erreicht werden kann.

Eine Umwandlung von Geraniol in Citronellol ist auf dem Umwege über die Geraniumsäure möglich; diese wird zu Citronellsäure reduziert, die dann in Citronellol übergeführt wird[3]). Hiermit ist bewiesen, daß Citronellol Dihydrogeraniol ist.

Nerol.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Nerol ist ein dem Geraniol stereoisomerer Alkohol. Der Beweis dafür, daß die Isomerie nicht auf Strukturverschiedenheit beruht, wurde von Blumann und Zeitschel[4]) durch die Feststellung erbracht, daß bei der Oxydation von Geraniol und von

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle HO\cdot CH_2\cdot \ddot{C}H}{C}\cdot CH_3$$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **53** (1896), 45.
[2]) Ebenda **56** (1897), 28.
[3]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 2899. — Bouveault u. Gourmand, Compt. rend. **138** (1904), 1099.
[4]) Berl. Berichte **44** (1911), 2591. Vgl. auch Zeitschel, ebenda **39** (1906), 1780.

Nerol unter gleichen Bedingungen dieselben Abbauprodukte, Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure in annähernd gleichen Mengenverhältnissen erhalten werden.

Nerol wurde im Jahre 1902 von Hesse und Zeitschel[1]) im Neroliöl, in dem es hauptsächlich als Acetat vorkommt, aufgefunden. In der Folgezeit wurde es nachgewiesen im Ceylon-Citronellöl, Java-Canangaöl, Champacablütenöl, Goldlackblütenöl, Rosenöl, im Öl von *Robinia pseudacacia* (?), im Bergamottöl, Petitgrainöl, mexikanischen Linaloeöl, Myrtenöl, französischen Lavendelöl, im Öl von *Helichrysum angustifolium* und im spanischen Wermutöl.

Zur Darstellung des Alkohols dient entweder das Helichrysumöl[2]), das 30 bis 50 % davon als Acetat enthält, oder das Petitgrainöl[3]).

Synthetisch wird Nerol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool neben Geraniol und Terpineol erhalten[4]); es bildet sich ferner in geringer Menge (ca. 5 %) bei der Reduktion von Citral.

Verley[5]) behandelt zur Gewinnung von Nerol eine Lösung von Geraniol in der Kälte mit einer Mineralsäure, am besten mit Jodwasserstoffsäure. Nach dem Waschen mit Natriumcarbonat und dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird die Jodverbindung mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in Alkohol erwärmt und das Rohprodukt über den Phthalsäureester gereinigt.

Die Reindarstellung von Nerol ist sehr schwierig. An einem besonders gereinigten Präparat wurde bestimmt: Sdp. 226 bis 227° (755 mm), 125° (25 mm), $d_{15°}$ 0,8813, $\alpha_D \pm 0°$[6]). Béhal[7]) fand für ein durch Verseifen des Allophanats erhaltenes Nerol: Sdp. 115 bis 117° (17 mm), $d_{15°}$ 0,881, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D15°}$ 1,47539.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 502.

[2]) Heine & Co., D. R. P. 209382.

[3]) v. Soden u. Zeitschel, Berl. Berichte 36 (1903), 265; Heine & Co., D. R. P. 150495.

[4]) Zeitschel, Berl. Berichte 39 (1906), 1780; Heine & Co., D. R. P. 165894—96.

[5]) Revue des produits chimiques 21 (1918), 352. — Engl. Pat. 127575; Chem. Zentralbl. 1922, II. 1171.

[6]) v. Soden u. Treff, Chem. Ztg. 27 (1903), 897.

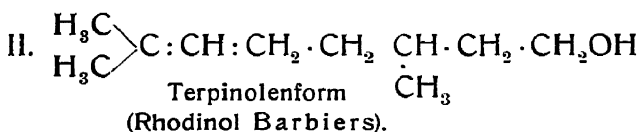
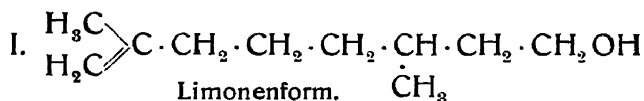
[7]) Bull. Soc. chim. IV. 25 (1919), 452.

Das Nerol besitzt einen angenehmen, rosenähnlichen Geruch und zeigt im chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit Geraniol. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure liefert es leicht Terpinhydrat, durch Oxydation entsteht entweder Citral selbst oder ein wie dieses riechender Aldehyd. Gegen Ameisensäure ist es, wie Geraniol, bei höherer Temperatur sehr unbeständig. Mit Chlorcalcium bildet es keine kristallisierte Doppelverbindung, es kann also von Geraniol wenigstens annähernd getrennt werden. Zum gleichen Zweck eignen sich die Diphenylurethane infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln (Petroläther, Methylalkohol).

Von Derivaten seien erwähnt das bei 118 bis 119° schmelzende Tetrabromid[1]), das bei 52 bis 53° schmelzende Diphenylurethan[2]) und das bei 101,5° schmelzende Allophanat[3]).

Citronellol.

$C_{10}H_{20}O$. Mol.-Gew. 156.

Citronellol ist zuerst von Dodge[4]) durch Reduktion von Citronellal aus Citronellöl erhalten worden. Das so dargestellte Citronellol ist, wie das Ausgangsmaterial, rechtsdrehend. In ätherischen Ölen ist der Alkohol mehrfach nachgewiesen worden, und zwar in beiden optisch aktiven Modifikationen in den Geraniumölen und im Öl von *Eucalyptus citriodora,* als l-Citronellol im Öl des roten Harzes von *Xanthorrhoea Preissii,* im Rosenöl und im Öl von *Pelargonium graveolens,* als d-Citronellol im Java-Citronellöl, im Öl von *Barosma pulchellum* und im spanischen Verbenaöl; auch im Sadebaumöl, im formosanischen Citronellöl, im Öl von *Cymbo-*

$$\text{I.}\quad {H_3C \atop H_2C}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\textstyle CH_3}{\dot{C}H}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$$

Limonenform.

$$\text{II.}\quad {H_3C \atop H_3C}\!\!>\!C:CH:CH_2\cdot CH_2\;\underset{\textstyle CH_3}{\dot{C}H}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$$

Terpinolenform
(Rhodinol Barbiers).

---

[1]) v. Soden u. Treff, Berl. Berichte **39** (1906), 907.

[2]) v. Soden u. Treff, Chem. Ztg. **27** (1903), 897.

[3]) Béhal, Bull. Soc. chim. IV. **25** (1919), 452.

[4]) Americ. chem. Journ. **11** (1889), 456.

pogon javanensis, Boronia citriodora (frei und als Ester), *Stenocalyx pitanga,* im Shô-Gyūöl und im Öl von *Leptospermum scoparium* (als Zimtsäureester) ist Citronellol beobachtet worden. Es finden sich also neben dem freien Alkohol auch dessen Ester in ätherischen Ölen.

Die früher als „Rhodinol"[1]) oder „Reuniol"[2]) beschriebenen Alkohole waren, wie spätere Untersuchungen ergeben haben, Gemische des Citronellols mit Geraniol. Auch das „Roseol" von Markownikoff und Reformatsky[3]), das den Hauptbestandteil des Rosenöls ausmachen sollte, hat sich als Gemisch von Citronellol und Geraniol erwiesen. Barbier und seine Mitarbeiter, besonders Bouveault, halten daran fest, daß der im Pelargoniumöl und im Rosenöl vorkommende linksdrehende Alkohol $C_{10}H_{20}O$ von dem gewöhnlichen d-Citronellol verschieden ist und nicht nur dessen linksdrehende Modifikation darstellt. Bouveault[4]) beansprucht daher für diesen Alkohol auch weiterhin den Namen „Rhodinol". Die über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten von Hesse[5]), Wallach und Naschold[6]), Erdmann und Huth[7]), Bertram und Gildemeister[8]), Tiemann und Schmidt[9]) hatten die Frage noch nicht völlig zu klären vermocht.

Die späteren Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß weder das „Citronellol" noch das „Rhodinol" ganz einheitlich zusammengesetzt sind, und daß jenes hauptsächlich aus der Limonenform [2,6-Dimethyl-octen-(1)-ol-(8)] des Citronellols, dieses überwiegend aus der Terpinolenform [2,6-Dimethyl-octen-(2)-ol-(8)] besteht.

---

[1]) Eckart, Arch. der Pharm. **229** (1891), 355; Berl. Berichte **24** (1891), 4205. — Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **117** (1893), 177, 1092; **118** (1894), 1154; **119** (1894), 281, 334; **122** (1896), 530, 673.

[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chem. II. **50** (1894), 472.

[3]) Ebenda II. **48** (1893), 293; Berl. Berichte **23** (1890), 3191; **27** (1894), Ref. 625.

[4]) Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 458.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **50** (1894), 472.

[6]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1896**, Sitzung vom 8. Februar; Chem. Zentralbl. **1896**, I. 809.

[7]) Journ. f. prakt. Chem. II. **53** (1896), 42.

[8]) Ebenda II. **49** (1894), 185; vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 23; April **1895**, 37.

[9]) Berl. Berichte **29** (1896), 903; **30** (1897), 33.

Die von Bouveault[1]) vertretene Auffassung von der Konstitution der beiden isomeren Alkohole gründet sich auf das verschiedene Verhalten der zugehörigen Aldehyde (vgl. hierüber bei Citronellal). Derselben Ansicht sind auch Harries und Himmelmann[2]).

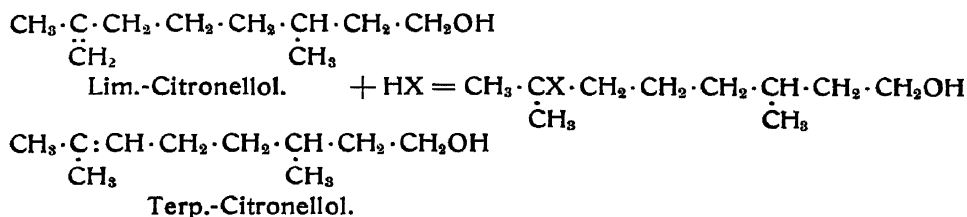
Barbier und Locquin[3]) ist es nun gelungen, das Limonen-Citronellol in Terpinolen-Citronellol überzuführen.

Als sie, vom Essigester sowohl des gewöhnlichen d-Citronellols wie des l-Citronellols (Rhodinols aus Geranium- oder Rosenöl) ausgehend, Chlor- oder Bromwasserstoff in Eisessiglösung an die doppelte Bindung anlagerten, erhielten sie, wie zu erwarten, dasselbe Anlagerungsprodukt nach der Gleichung:

$$\underset{\overset{\|}{CH_2}}{CH_3\cdot C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\overset{|}{CH_3}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$$

Lim.-Citronellol. $+ HX = CH_3\cdot \underset{\overset{|}{CH_3}}{CX}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\overset{|}{CH_3}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$

$$CH_3\cdot \underset{\overset{|}{CH_3}}{C}:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\overset{|}{CH_3}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$$

Terp.-Citronellol.

Die Halogenwasserstoffverbindung gibt bei der Behandlung mit Natriumacetat in Eisessiglösung und darauffolgender Verseifung, je nach dem Ausgangsmaterial, das d- oder l-Rhodinol. Außerdem entsteht bei dieser Reaktion das 3,7-Dimethyloctandiol, das Citronellolhydrat oder -glykol von Tiemann und Schmidt[4]). Wesentlich einfacher ist die Darstellung des Glykols, wenn man Citronellol mit 30 %iger Schwefelsäure längere Zeit schüttelt. Beim Kochen mit 5 %iger Schwefelsäure gibt das Glykol wieder Wasser ab unter Umwandlung in Rhodinol. Der so gewonnene Alkohol soll sehr viel rosenähnlicher riechen als das Citronellol, das dagegen fast ohne Geruch sein soll.

Weiter wird als Beweis für die Verschiedenheit des Rhodinols vom Citronellol angeführt, daß ersteres bei der Oxydation einen Aldehyd, das Rhodinal, liefert, dessen Oxim zum Unterschied vom Citronellaloxim unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid nicht etwa Citronellsäurenitril und weiter mit alkoholischem Kali Citronellsäure gibt, sondern in Übereinstimmung mit Bouveaults früherem Befund, Acetylmenthonoxim. Die umgekehrte Reaktion, Rhodinol in Citronellol überzuführen, ist nicht gelungen.

Bei der Oxydation geht Lim.-Citronellol zunächst in den Aldehyd Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, über, der durch Reduktion mit

---

[1]) Loc. cit. und Compt. rend. 138 (1904), 1699; vgl. auch ebenda 122 (1896), 737.

[2]) Berl. Berichte 41 (1908), 2187, 2192.

[3]) Compt. rend. 157 (1913), 1114.

[4]) Berl. Berichte 29 (1896), 907.

Natriumamalgam wieder in den Alkohol umgewandelt werden kann; der Übergang in den Aldehyd erfolgt indessen ebensowenig wie beim Geraniol quantitativ, meistens erhält man weitere Oxydationsprodukte wie Citronellsäure usw.[1]). Wird Citronellol durch kalte verdünnte Permanganatlösung zunächst hydroxyliert und der entstehende mehrwertige Alkohol mit Chromsäuregemisch weiter oxydiert, so erhält man als Spaltungsprodukte Aceton und β-Methyladipinsäure, letztere je nach dem angewandten Ausgangsmaterial mehr oder weniger optisch aktiv oder inaktiv mit demgemäß schwankendem (von 82 bis 96°) Schmelzpunkt.

Durch Ozon wird Citronellol in ein Ozonid $C_{10}H_{19}(OH)O_3$ übergeführt[2]).

Kötz und Steche[3]) führten durch gelinde Oxydation Citronellol mittels Benzoepersäurelösung in Oxydocitronellol $C_{10}H_{20}O_2$ (Sdp. 139 bis 140° [13 mm]) und dieses durch Hydratation mit Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure in Dioxycitronellol $C_{10}H_{22}O_3$ (Sdp. 188 bis 189° [13 mm]) über. Als Oxydationsprodukte des Dioxycitronellols wurden bei vorsichtiger Behandlung mit Kaliumpermanganat Ameisensäure, bei Behandlung mit Chromsäure Aceton, Essigsäure und β-Methyladipinsäure (Smp. 86°) festgestellt.

Die als Abbauprodukt bei der Oxydation des Citronellols auftretende Ameisensäure kann nur aus der Limonenform und niemals aus der Terpinolenform dieses Alkohols entstanden sein. Dadurch wird bewiesen, daß das Citronellol mindestens zu einem Teile in der Limonenform vorliegt. Offen bleibt noch die Frage, ob der Alkohol aus einem Gemisch der beiden Formen oder nur aus der reinen Limonenform besteht, und als Folgerung daraus, ob bei der Oxydation nach Tiemann und Semmler die Limonenform nur in unbeachtete Oxydationsprodukte (Kohlensäure und Essigsäure) übergeht, oder ob sie sich teilweise in die Terpinolenform umwandelt.

Citronellol wird durch Nickel im Wasserstoffstrom zu Dihydrocitronellol reduziert[4]).

---

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 30 (1897), 34.

[2]) Harries, Berl. Berichte 45 (1912), 942.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. 107 (1924), 193.

[4]) Haller u. Martine, Compt. rend. 149 (1905), 1298. — Rupe u. Rinderknecht, s. Anm. 2 auf S. 441. — Vgl. auch v. Braun u. Kaiser, Berl. Berichte 56 (1923), 2268.

Künstlich läßt sich Citronellol aus dem zugehörigen Aldehyd Citronellal durch Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig[1]), oder mit Natrium und Eisessig in absolutem Alkohol oder mit Wasserstoff und Nickelkatalysator[2]) gewinnen.

Technisch wird Citronellol dargestellt durch Reduktion des Citronellals mit amalgamiertem Aluminium[3]).

Die Reduktion des Geraniols zu Citronellol ist auf verschiedene Weise ausgeführt worden, z. B. von Hesse[4]) durch Einwirkung von Natrium auf Geraniol, oder von Paal[5]) durch Behandeln des Geraniols mit Wasserstoff und Platin oder Palladium. Grignard und Escourrou[6]) wendeten zu demselben Zweck Platinschwarz oder Nickel an.

Auch Citral wird in Gegenwart von Palladium durch Wasserstoff zu Citronellol reduziert[7]).

Reduziert man Geraniumsäureester mit Natrium und Alkohol, so gelangt man ebenfalls zu Citronellol[8]).

Erwähnenswert ist noch, daß durch Reduktion mittels gärender Hefe aus Citronellal Citronellol erhalten wurde[9]).

Nach einem Patent der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[10]) wird Terp.-Citronellol gewonnen, wenn man Magnesium-Methylheptenylhalogenid auf Derivate des Äthylenglykols einwirken läßt und die so erhaltenen Organomagnesiumverbindungen in üblicher Weise zersetzt.

Unter der Annahme, daß das natürlich vorkommende oder durch Reduktion gewonnene d- oder i-Citronellol der Hauptsache nach aus der Limonenform, das linksdrehende Citronellol aus Geranium- und Rosenöl im wesentlichen aus der Terpinolen-

[1]) Dodge, Americ. chem. Journ. 11 (1889), 463; Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 906; Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 38.

[2]) Rupe u. Rinderknecht, Helvet. chim. acta 7 (1924), 541.

[3]) Vgl. Hesse in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX, S. 573.

[4]) D.R.P. 256716.

[5]) D.R.P. 298193.

[6]) Bull. Soc. chim. IV. 37 (1925), 542.

[7]) Skita, Berl. Berichte 42 (1909), 1634.

[8]) Bouveault u. Gourmand, Compt. rend. 138 (1904), 1699. Vgl. auch Barbier u. Locquin loc. cit.

[9]) Neuberg u. Mayer, Biochem. Zeitschr. 71 (1915), 174.

[10]) D.R.P. 423544 (1924). Chem. Zentralbl. 1926, I. 3635.

form besteht, sollen hier die Eigenschaften dieser beiden Gruppen aufgeführt werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß es sich wohl in keinem Fall um ganz reine Substanzen handelt.

1. Lim.-Citronellol.

Durch Reduktion aus Citronellal[1]) entstanden: Sdp. 117 bis 118° (17 mm), $d_{17,5°}$ 0,8565, $[\alpha]_{D17,5°}$ + 4°, n_D 1,45659.

Aus Java-Citronellöl: Sdp. 109° (7 mm), 103° (5 mm), $d_{15°}$ 0,8604 bis 0,8629, α_D + 2°7′ bis + 2°32′, $n_{D22°}$ 1,45651 bis 1,45791[2]).

Aus Citronellal mit Hilfe von Nickel: Sdp. 110,5 bis 111,5° (10 mm), $d^{20°}_{4°}$ 0,8501, $[\alpha]_D$ + 4,14°[3]).

2. Terp.-Citronellol.

Aus Rosenöl nach dem Phosphortrichlorid-Verfahren dargestellt, siedet unter 15 mm Druck bei 113 bis 114°, hat $d_{20°}$ 0,8612, n_D 1,45789 und dreht 4°20′ nach links[4]).

Für den aus Réunion-Geraniumöl nach einem dem Wallachschen ähnlichen Verfahren gewonnenen Alkohol ist angegeben:

Sdp. 225 bis 226° (764,5 mm), $d_{15°}$ 0,862, α_D — 1°40′, $n_{D22°}$ 1,45611[5]).

Aus Geraniumöl: Sdp 225 bis 226° (764,5 mm), $d_{15°}$ 0,862 bis 0,869, α_D schwach links, bis — 2°, $n_{D20°}$ 1,459 bis 1,463, löslich in etwa 1,5 Vol. 50 %igen und in 3 bis 4 Vol. 60 %igen Alkohols[2]).

Aus Geraniol (mit Hilfe von Platinschwarz), nach Grignard und Escourrou[6]) im wesentlichen aus Terp.-Citronellol bestehend: Sdp. 107 bis 108° (12 mm), $d_{14°}$ 0,8513, $n_{D14°}$ 1,5147.

Ein durch Reduktion von Citronellal, das über die Bisulfitverbindung sorgfältig gereinigt worden war, erhaltenes — von Geraniol freies — Citronellol, das nach Ansicht von Prins[7]) ein Gemisch der beiden Isomeren darstellt, hatte: $d_{15°}$ 0,867 bis 0,869, $n_{D20°}$ 1,4586 bis 1,4589.

Citronellol riecht, ebenso wie Geraniol, angenehm rosenartig, aber weniger herb als dieses. Die Terpinolenform soll,

---

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 906.

[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Rupe u. Rinderknecht loc. cit.

[4]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 923.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 62.

[6]) Bull. Soc. chim. IV. **37** (1925), 542.

[7]) Chem. Zentralbl. **1919**, I. 348.

nach Ansicht vieler, den feinen Rosengeruch in weit höherem Maße besitzen, als die Limonenform.

Durch Untersuchung kohlenstoffärmerer und -reicherer, dem Citronellol analog zusammengesetzter Verbindungen kamen v. Braun[1]) und seine Mitarbeiter zu dem Schluß, daß die optischen Isomeren eines gegebenen Stoffes verschieden auf die Geruchsnervensubstanz reagieren. Nach Richter[2]) sind diese Versuche aber nicht beweisend, da von verschiedenen Ausgangsstoffen ausgegangen worden war.

Die Rotationsdispersion der optisch aktiven Verbindungen des Citronellols ist von Rupe und Rinderknecht[3]) untersucht worden.

Citronellol ist in chemischer Beziehung bedeutend beständiger als Geraniol und wird beim Erwärmen mit Alkali nicht angegriffen; beim Schütteln mit 10- bis 30%iger Schwefelsäure geht es durch Wasseranlagerung in einen zweiatomigen Alkohol, das Citronellolhydrat oder -glykol[4]), über. Auf seine Beständigkeit gegen Phosphortrichlorid in der Kälte, Phthalsäureanhydrid und Ameisensäure in der Wärme und die vereinte Wirkung von Wärme und Druck bei Gegenwart von Wasser sind verschiedene Verfahren zur Trennung von anderen Alkoholen gegründet worden. Erwähnenswert ist auch, daß sich schweflige Säure und Natriumbisulfit an die doppelte Bindung des Citronellols anlagern[5]).

Da die häufig zusammen vorkommenden Alkohole Geraniol und Citronellol weder für sich, noch nach der Umwandlung in Ester, durch fraktionierte Destillation zu trennen sind, so hielt es schwer (besonders da auch das Chlorcalcium-Verfahren eine quantitative Trennung nicht ermöglicht) reines Citronellol zu erhalten. Dies gelang zuerst Wallach[6]), der beobachtete, daß Geraniol beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 250° unter Bildung von Kohlenwasserstoffen völlig zersetzt wird, während Citronellol unverändert bleibt. Ein von Tiemann und Schmidt[7]) angegebenes Tren-

---

[1]) v. Braun u. Kaiser, Berl. Berichte 56 (1923), 2268; v. Braun u. Gossel, ebenda 57 (1924), 373.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 38 (1925), 1200.

[3]) Helvet. chim. acta 7 (1924), 541; 8 (1925), 169.

[4]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 907.

[5]) Labbé, Bull. Soc. chim. III. 21 (1899), 1079. — J. Dupont u. Labaune, Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1913, 3.

[6]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1896, Sitzung vom 8. Februar.

[7]) Berl. Berichte 29 (1896), 921.

nungsverfahren beruht darauf, daß Geraniol in ätherischer Lösung durch Phosphortrichlorid teils in Kohlenwasserstoffe, teils in Geranylchlorid, Citronellol dagegen in einen chlorhaltigen sauren Phosphorigsäureester übergeführt wird, der sich in Alkalien löst und daher leicht von den anderen Verbindungen zu trennen ist; das durch Verseifen des Esters erhaltene rohe Citronellol wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Eine Trennung gelingt auch dann, wenn man das Gemisch der beiden Alkohole mit Phthalsäureanhydrid auf 200° erhitzt; dabei wird das Geraniol zerstört, während das Citronellol in den sauren Phthalsäureester verwandelt wird, dessen Natriumsalz in Wasser löslich ist und durch alkoholisches Kali verseift werden kann. Walbaum und Stephan[1]) erhitzen das Alkoholgemisch mit starker Ameisensäure, wobei ebenfalls Zersetzung des Geraniols eintritt und Citronellol in das Formiat übergeht. Auch durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140 bis 160° kann nach Barbier und Bouveault[2]) das Geraniol zerstört werden.

Die Ester des Citronellols, von denen das Acetat sicher auch in ätherischen Ölen vorkommt, sind leicht durch Behandeln des Alkohols mit den entsprechenden Säureanhydriden zu gewinnen. Weiteres hierüber siehe im Kapitel Ester.

Der beim Erhitzen von Citronellol mit Phthalsäureanhydrid entstehende saure Phthalsäureester ist zum Unterschiede von dem des Geraniols flüssig, gibt aber ein gut kristallisierendes Silbersalz, aus dem sich reines Citronellol regenerieren läßt[3]).

d-Citronellol-d-Glucosid bildet einen Sirup; seine Tetraacetylverbindung schmilzt bei 30°[4]).

Die Charakterisierung des Citronellols erfolgt durch seine Oxydation zu Citronellal (s. d.), das durch Überführung in die Citronellyl-β-naphthocinchoninsäure oder in das bei 84° schmelzende Semicarbazon[5]) nachzuweisen ist. Bei Abwesenheit von Geraniol kann Citronellol durch das bei 125 bis 126° schmelzende Silbersalz der Citronellylphthalestersäure als solches erkannt werden. Der Nachweis durch den Citronellylbrenztraubensäureester, dessen Semicarbazon bei 110 bis 111° schmilzt, kann auch bei Gegenwart von Geraniol ausgeführt werden.

---

[1]) Berl. Berichte **33** (1900), 2307.

[2]) Compt. rend. **122** (1896), 530.

[3]) Erdmann u. Huth, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 41.

[4]) Hamäläinen, Biochem. Zeitschr. **49** (1913), 398; Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1604.

[5]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **30** (1897), 34; **31** (1898), 3307. Es sind aber auch noch anders schmelzende Semicarbazone bekannt. Siehe unter Citronellal.

Zur Unterscheidung der Limonen- von der Terpinolenform sind möglicherweise die Allophanate brauchbar. Natürliches, rechtsdrehendes Citronellol (Limonenform?) gab einen Ester vom Smp. 104 bis 105°, während das durch katalytische Reduktion von Geraniol erhaltene Citronellol, das in der Hauptsache aus der Terpinolenform bestand, ein Allophanat vom Smp. 111 bis 111,5° lieferte[1]).

Zur quantitativen Bestimmung von Citronellol in Gemischen mit anderen Alkoholen benutzt man seine schon erwähnte Beständigkeit gegenüber konzentrierter Ameisensäure; während die anderen Alkohole hierbei zerstört werden, geht das Citronellol unter gewissen Bedingungen in das Formiat über. Näheres hierüber siehe im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Von anderen in ätherischen Ölen aufgefundenen Alkoholen, die als aliphatische Verbindungen aufzufassen sind, sind folgende zu erwähnen:

Androl[2]) ist ein Alkohol genannt worden, der die gleiche Zusammensetzung hat wie Citronellol, und der den charakteristischen Geruch des Wasserfenchels *(Oenanthe phellandrium)* zu bedingen scheint. Außer an seinen Konstanten (Sdp. 197 bis 198°; $d_{15°}$ 0,858; α_D — 7°10′; $n_{D20°}$ 1,44991) kann er durch das bei 42 bis 43° schmelzende Phenylurethan erkannt werden. Über die Konstitution ist nichts Näheres bekannt.

Uncineol, $C_{10}H_{18}O$, nennen Baker und Smith[3]) einen Alkohol, den sie in den über 197° siedenden Anteilen des Cajeputöls (von *Melaleuca uncinata*) gefunden haben. In reinem Zustande besteht der Alkohol aus schneeweißen Kristallnadeln (Smp. 72,5°; $[\alpha]_D$ + 36,99° in alkoholischer Lösung).

Ferner ist ein rosenartig riechender Alkohol in den um 230° siedenden Fraktionen des Wasserfenchelöls[2]) aufgefunden worden, der ein bei 87 bis 90° schmelzendes Phenylurethan liefert. Im Patchouliöl[4]) hat man ebenfalls einen Alkohol von rosenähnlichem Geruch nachgewiesen, über den aber keine eingehenderen Angaben vorliegen.

---

[1]) Escourrou, Les Parfums de France 1925, 98; Grignard u. Escourrou, Bull. Soc. chim. IV. 37 (1925), 542.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 94.

[3]) Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of N. S. Wales 41 (1907), 196.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 73.

B. Cyclische (aromatische) Alkohole.

Benzylalkohol.

C_7H_8O. Mol.-Gew. 108.

$C_6H_5 \cdot CH_2OH$.

Dieser durch seine vielfache Anwendung in der Parfümerie wichtige Alkohol ist im freien Zustande im Tuberosenöl, Champacablütenöl, Ylang-Ylangöl, Goldlackblütenöl, in den Cassieblütenölen (von *Acacia Farnesiana* und *Acacia cavenia*), im Öl von *Robinia pseudacacia*, Nelkenöl und Jasminöl aufgefunden worden; möglicherweise kommt er auch in geringer Menge im Kirschlorbeeröl vor. Als Acetat findet er sich im Ylang-Ylangöl, Hyazinthenöl, Jasminöl und Gardeniaöl, als Benzoat im Tuberosenblütenöl, Ylang-Ylangöl, im Perubalsam und Tolubalsam, als Cinnamat im Storaxöl sowie in den beiden eben genannten Balsamen, als Salicylat im Ylang-Ylangöl und als Phenylessigsäureester im Neroliöl.

Man stellt ihn dar durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser und frisch gefälltem Bleioxyd auf 100° oder durch längeres Kochen des Chlorids mit Wasser oder Pottaschelösung. Auch kann man nach dem Vorschlag von Cannizzaro[1]) Benzylchlorid mit Kaliumacetat umsetzen und das entstandene Benzylacetat verseifen. Eine andere Gewinnungsmethode ist die Behandlung von Benzaldehyd mit Alkali, wobei er zur Hälfte oxydiert und zur Hälfte reduziert wird. Zur Entfernung der letzten Spuren Benzaldehyd schüttelt man den abgeschiedenen Alkohol vor der Destillation mit Bisulfitlösung durch, man muß dann aber die zurückbleibende schweflige Säure mit Alkali auswaschen, da der Benzylalkohol sonst durch Einwirkung der sich bildenden Schwefelsäure zum großen Teil in Benzyläther übergeführt wird[2]).

Benzylalkohol ist eine farblose, frisch dargestellt schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft infolge von Oxydation Bittermandelölgeruch annimmt. Sdp. 205°;

---

[1]) Liebigs Annalen **96** (1855), 246.

[2]) Meisenheimer, Berl. Berichte **41** (1908), 1420.

d_{15° 1,0495 bis 1,0505; n_{D20° um 1,540. Er löst sich schon in etwa 35 Vol. Wasser, in 8 bis 9 Vol. 30 %igen und in 1,5 Vol. 50 %igen Alkohols. Alle übrigen Lösungsmittel lösen ihn in jedem Verhältnis. Da er, wie erwähnt, aus Benzylchlorid hergestellt werden kann, so ist bei der Prüfung auf Reinheit auch auf die Abwesenheit von Chlorprodukten zu achten (vgl. hierüber im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle").

Bei der Oxydation entstehen Benzaldehyd und Benzoesäure.

Die Lösungen von Benzylalkohol verlieren in Glas, das Alkali abgibt, schnell ihre anästhesierende Wirkung und reagieren nach einigen Monaten alkalisch.

Für die Zersetzung des Benzylalkohols, die auch in neutraler und schwach essig- oder salzsaurer Lösung vor sich gehen soll, gibt Messner[1]) folgende Erklärung: Es findet anscheinend gleichzeitig ein Reduktions- und ein Oxydationsvorgang statt, und zwar geht ein Molekül Benzylalkohol unter Abgabe von Sauerstoff in Toluol über, während ein anderes Molekül Benzylalkohol den abgegebenen Sauerstoff unter Bildung von Benzaldehyd und Wasser aufnimmt ($2\,C_6H_5\cdot CH_2OH = C_6H_5\cdot CHO + C_6H_5\cdot CH_3 + H_2O$). Licht, organische und anorganische Verunreinigungen des Wassers oder des Benzylalkohols können den Vorgang beschleunigen.

Charakteristische Derivate sind das bei 78° schmelzende Phenylurethan[2]) und die Phthalestersäure, Smp. 106 bis 107°[3]). Auch das Semicarbazon des Brenztraubensäureesters (Smp. 176°)[4]) dürfte hierzu geeignet sein. Das β-Benzyl-d-glucosid schmilzt von 123 bis 125°.

Kleinere Mengen von Benzylalkohol weist man nach Pfau[5]) als Dibenzyloxalat, und zwar in folgender Weise nach: Etwa 0,03 g gepulvertes wasserfreies Kaliumcarbonat, 10 Tropfen der zu untersuchenden Fraktion (mehr, wenn der Gehalt an Benzylalkohol weniger als 50 % beträgt) und 5 Tropfen Diäthyloxalat werden in einem Reagensglase gelinde über der Flamme erwärmt. Nach spätestens einer Minute, wenn das Reaktionsgemisch fest oder gelb wird, kühlt man etwas ab, gibt 2 ccm Wasser hinzu und erwärmt, bis der feste Körper (Dibenzyloxalat) wieder geschmolzen ist. In dem dann zuletzt auf Eis wiederum abgekühlten Glase setzt sich das Dibenzyloxalat als eine feste Kruste ab, die aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Körpers beträgt gewöhnlich 79 bis 80°; reines Dibenzyloxalat schmilzt zwischen 80,5 und 81°. Sind keine anderen primären

---

[1]) Pharm. Zentralh. **63** (1922), 1.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 27, Anm.

[3]) Ebenda Oktober **1903**, 15.

[4]) Masson, Compt. rend. **149** (1909), 630.

[5]) Perfum. Record **16** (1925), 190.

Alkohole, die flüssige, kaum in Alkohol lösliche Oxalate bilden und das Dibenzyloxalat am Auskristallisieren hindern, zugegen, dann lassen sich leicht 30 % Benzylalkohol nachweisen. Anderenfalls ist es ratsam, den Benzylalkohol zunächst mit Phthalsäureanhydrid zu isolieren.

Benzylalkohol findet auch Verwendung als Lokalanästhetikum und in der mikroskopischen Technik als Intermedium.

Phenyläthylalkohol.

$C_8H_{10}O$. Mol.-Gew. 122.

Phenyläthylalkohol, der bei der Herstellung synthetischer ätherischer Öle Verwendung findet, ist als Bestandteil des Nadelöls der Aleppoföhre, des Rosenöls (besonders in getrockneten Rosenblättern), des Réunion-Geraniumöls und des Neroliöls beobachtet worden. Im Rosen- und Neroliöl scheint er auch als Benzoesäure- und Phenylessigsäureester enthalten zu sein.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Künstlich kann er durch Reduktion von Phenylacetaldehyd mit Natriumamalgam[1]) oder nach einem Bouveault und Blanc patentierten Verfahren[2]) durch Reduktion von Phenylessigsäureestern mit Natrium und absolutem Alkohol dargestellt werden. Für ein nach letzterer Methode erhaltenes, durch die Chlorcalciumverbindung gereinigtes Präparat wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden:

Sdp. 220 bis 222° (740 mm), etwa 104° (12 mm), 93° (6 mm), $d_{15°}$ 1,0242, $n_{D20°}$ 1,53212.

Bei technischen Produkten liegen die beiden letzteren Werte nach den bisherigen Beobachtungen innerhalb folgender Grenzen:

$d_{15°}$ 1,023 bis 1,027, $n_{D20°}$ 1,530 bis 1,535.

Phenyläthylalkohol bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von äußerst mildem und schwachem Geruch, der mit der Zeit einen etwas honigartigen Charakter annimmt, infolge teilweiser Oxydation des Alkohols zu Phenylacetaldehyd. Er ist leicht löslich in allen bekannten Lösungsmitteln; von 50 %igem Alkohol sind 2, von 30 %igem etwa 18 Vol. zur Lösung erforderlich, selbst Wasser löst ihn im Verhältnis von etwa 1 : 60. Seine

---

[1]) Radziszewski, Berl. Berichte 9 (1876), 372.

[2]) D. R. P. 164294. Vgl. auch Compt. rend. 136 (1903), 1676 und 137 (1903), 60.

ziemlich beträchtliche Löslichkeit in Wasser ist die Ursache, weshalb sich im Rosenöl nicht die dem Gehalt der Blätter entsprechende Menge Phenyläthylalkohol, sondern nur ein kleiner Bruchteil davon findet; die Hauptmenge des Alkohols geht in die Destillationswässer über und ist hieraus infolge der starken Verdünnung nicht durch Kohobation abzuscheiden.

Mit wasserfreiem Chlorcalcium vermag Phenyläthylalkohol eine feste Verbindung zu bilden, die zu seiner Reinigung benutzt werden kann. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Phenylacetaldehyd und Phenylessigsäure, daneben kann sich auch der bei 28° schmelzende Phenylessigsäureester bilden. Zum Nachweis des Phenyläthylalkohols eignen sich das Phenylurethan (Smp. 80°), das Diphenylurethan (Smp. 99 bis 100°) und die Phthalestersäure (Smp. 188 bis 189°).

Die isomeren, bisher noch unbekannten optisch aktiven Methylphenylcarbinole (sek. Phenyläthylalkohole) sind von Holmberg[1]) beschrieben worden. Für den d-Phenyläthylalkohol gibt er folgende Daten an: Sdp. 98,5 bis 99° (20 mm), $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 1,018, α_{D15° +5,00°. Bei dem Versuch, den l-Phenyläthylalkohol aus d-Phenyläthylamin darzustellen, war weniger gut gekühlt worden. Der Erfolg war, daß der entstandene Alkohol nur α_{D17° —4,40° zeigte. Es ist also unzweifelhaft, daß bei der Bildung von Phenyläthylalkohol Racemisierung stattfindet, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur während der Reaktion ist.

Phenylpropylalkohol.

$C_9H_{12}O$. Mol.-Gew. 136.

Der normale Phenylpropylalkohol (Dihydrozimtalkohol) ist als Zimtsäureester in einigen Harzen und Balsamen nachgewiesen worden, so in der Sumatrabenzoe, im orientalischen und amerikanischen Storax und in dem oft fälschlich als weißer Perubalsam bezeichneten Hondurasbalsam. Wahrscheinlich ist auch sein Vorkommen als Cinnamat im Xanthorrhoeaharz und als Acetat im Cassiaöl.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH.$$

Der aus den genannten Harzen und Balsamen abgeschiedene Phenylpropylalkohol ist stets von Zimtalkohol begleitet, von dem er durch Fraktionieren nicht vollständig getrennt werden kann. Nach einem der Firma Schimmel & Co.[2]) patentierten Ver-

[1]) Berl. Berichte 45 (1912), 997.

[2]) D. R. P. 116091; Chem. Zentralbl. 1901, I. 69.

fahren gelingt seine Reindarstellung durch Behandeln des Alkoholgemisches mit der gleichen Menge konzentrierter Ameisensäure in der Wärme, wobei der Zimtalkohol verharzt, während der Phenylpropylalkohol in das Formiat übergeht, das mit Wasserdampf übergetrieben und sodann verseift wird.

Auf synthetischem Wege erhält man den Phenylpropylalkohol durch Reduktion von Zimtalkohol mit Natriumamalgam bei Gegenwart von viel Wasser[1]) oder nach dem Verfahren von Bouveault und Blanc[2]) durch Reduktion von Zimtsäureester oder von Benzylacetessigester mit Natrium und absolutem Alkohol.

Phenylpropylalkohol ist eine farblose, dicke Flüssigkeit von schwachem, eigenartigem Geruch, der dem des Zimtalkohols etwas ähnlich ist und an gewisse Hyazinthenarten erinnert. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, außerdem löst er sich in jedem Verhältnis in 70 %igem Alkohol, ferner in 1,5 Vol. 60- und in ca. 3 Vol. 50 %igem Alkohol; in Wasser ist er noch nicht im Verhältnis 1 : 300 löslich. Von Konstanten geben Schimmel & Co. in dem oben erwähnten Patent folgende an: Sdp. 235° und 119° (12 mm), $d_{15°}$ 1,007.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert er Hydrozimtsäure (Smp. 49°). Bequemer läßt er sich identifizieren durch das bei 47 bis 48° schmelzende Phenylurethan[3]).

Zimtalkohol.

$C_9H_{10}O$. Mol.-Gew. 134.

Der früher auch als Styron bezeichnete Zimtalkohol ist bisher in ätherischen Ölen nur im veresterten, nicht im freien Zustande aufgefunden worden. Als Acetat ist er im Cassiaöl, als Cinnamat (Styracin) besonders im Storax, ferner im Hyazinthenöl (?), Xanthorrhoeaharz, Perubalsam und Hondurasbalsam enthalten.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$.

---

[1]) Rügheimer, Liebigs Annalen 172 (1874), 123. Vergleiche auch Hatton und Hodgkinson, Chem. News 43 (1881), 1930; Chem. Zentralbl. 1881, 407.

[2]) D. R. P. Nr. 164294.

[3]) Walbaum, Berl. Berichte 33 (1900), 2300, Anm.

Man kann ihn aus Storax durch Verseifen des darin enthaltenen Styracins darstellen. Auf synthetischem Wege erhält man ihn durch Reduktion von Zimtaldehyddiacetat und Verseifen des entstandenen Zimtalkoholessigesters[1]), durch Reduktion von Zimtaldehyd mit aktiviertem Magnesium[2]) oder mit Aluminiumäthylat oder Magnesiumchloräthylat[3]).

Zimtalkohol bildet lange, feine, weiße Nadeln von hyazinthartigem Geruch. Sie schmelzen bei etwa 33° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die bei 257,5° (758 mm) und 117° (5 mm) siedet. Sein spezifisches Gewicht liegt bei $\frac{35°}{15°}$ zwischen 1,01 und 1,03. In Wasser ist er schwer löslich (etwa 1 : 250), ebenso in Petroläther, in allen übrigen Lösungsmitteln löst er sich dagegen leicht. Von 30 %igem Alkohol sind etwa 50 bis 60 Vol., von 50 %igem 4 bis 5 Vol. und von 60 %igem ungefähr 2 Vol. zur Lösung erforderlich.

Zimtalkohol liefert bei der Oxydation mit Platinschwarz Zimtaldehyd, bei stärkerer Oxydation Zimtsäure (Smp. 133°) und schließlich Benzaldehyd und Benzoesäure. Durch Reduktion mit Natriumamalgam bei Gegenwart von viel Wasser kann er in Phenylpropylalkohol übergeführt werden.

Charakteristische Derivate sind das bei 90 bis 91,5° schmelzende Phenylurethan und das bei 97 bis 98° schmelzende Diphenylurethan[4]). Letzteres verdient hier insofern den Vorzug vor dem Phenylurethan, als es einen schärferen Schmelzpunkt hat. Das Zimtalkohol-α-naphthylurethan[5]) schmilzt bei 119 bis 120°. Der Cinnamylmethyläther[6]) siedet bei 227° und 117° (16 mm), $d_{0°}$ 1,0037. Cinnamyläthyläther hat die Konstanten: Sdp. 127 bis 129° (17 mm), $d_{0°}$ 0,9938.

---

[1]) Barbier u. Léser, Bull. Soc. chim. III. 33 (1905), 858. — Vgl. hierzu Pauly, Schmidt u. Böhme, Berl. Berichte 57 (1924), 1327 und Hill u. Nason, Journ. Americ. chem. Soc. 46 (1924), 2236.

[2]) Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 384351; Chem. Zentralbl. 1924, I. 2398.

[3]) Meerwein u. Schmidt, Liebigs Annalen 444 (1925), 221.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 174.

[5]) Biochem. Zeitschr. 27 (1910), 339.

[6]) Bull. Soc. chim. IV. 11 (1912), 648.

C. Alicyclische (hydroaromatische) Alkohole.

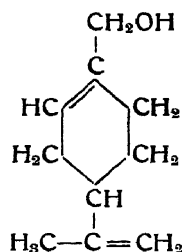
a) Monocyclische Alkohole.

Dihydrocuminalkohol oder Perillaalkohol.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Dieser Alkohol ist im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) im Gingergrasöl gefunden worden, sowohl in freiem wie in verestertem Zustande und in beiden optischen Modifikationen. Ferner ist er nachgewiesen worden im Sadebaumöl, im Öl von *Cymbopogon nervatus, C. caesius,* Bergamottöl, *Monarda fistulosa* und im Krauseminzöl (hauptsächlich als Ester).

Der Alkohol bildet ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl von eigenartigem, an Linalool und Terpineol erinnerndem Geruch. Von Geraniol, seinem Begleiter im Gingergrasöl, läßt er sich nur schwierig trennen. Am besten gelingt die Isolierung, wenn man das Alkoholgemisch mit 2 Teilen 90%iger Ameisensäure auf dem Wasserbade auf 80° anwärmt[2]), wobei nur das Geraniol zerstört wird. Walbaum und Hüthig[3]) geben für zwei so gereinigte Präparate folgende Konstanten an:

```
      CH2OH
        |
        C
      //  \
   HC      CH2
    |       |
   H2C     CH2
      \   /
       CH
        |
 H3C—C=CH2
```

Sdp. 226 bis 227° (767 mm), 92 bis 93,5° (5 mm), $d_{15°}$ 0,9510, α_D — 13° 18′, $n_{D20°}$ 1,49629. — Sdp. 228 bis 229° (755 mm), 94 bis 96° (4 bis 5 mm), $d_{15°}$ 0,9536, α_D + 12° 5′, $n_{D20°}$ 1,49761.

Für den durch Reduktion von Perillaaldehyd mit Eisessig und Zinkstaub erhaltenen Alkohol wurde gefunden: Sdp. 119 bis 121° (11 mm), $d_{20°}$ 0,9640, n_D 1,49964, $[\alpha]_D$ — 68,5°[4]). Smp. des α-Naphthylurethans 146 bis 147°[5]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 53; Oktober **1904**, 41; Walbaum u. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. **71** (1905), 464.

[2]) Stärkere Ameisensäure und höhere Temperatur sind zu vermeiden, da der Alkohol sonst unter Wasserabspaltung in Cymol übergeht; das findet auch in geringem Maße trotz der obigen Vorsichtsmaßregeln statt.

[3]) Loc. cit. 466.

[4]) Semmler u. Zaar, Berl. Berichte **44** (1911), 52, 460.

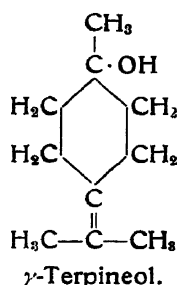
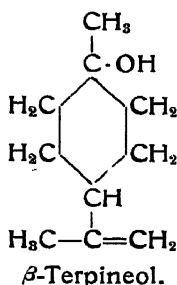
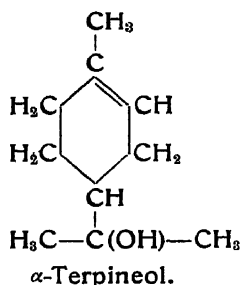
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 33.

Semmler und Zaar[1]) stellten die Identität des Dihydrocuminalkohols mit Perillaalkohol fest, der die Formel (S. 452) eines $\Delta^{1,8(9)}$-Dihydrocuminalkohols besitzt.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Dihydrocuminaldehyd, dessen Semicarbazon bei 198 bis 198,5° schmilzt, und Dihydrocuminsäure vom Smp. 130 bis 131°. Beim Behandeln des Alkohols mit Phosphorpentachlorid wird ein Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ erhalten, das bei der Reduktion mit Natrium Limonen liefert.

Terpineole.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

```
      CH3                      CH3                      CH3
      |                        |                        |
      C                        C·OH                     C·OH
 H2C /  \\ CH             H2C /  \ CH2            H2C /  \ CH2
    |    |                   |    |                  |    |
 H2C \  / CH2             H2C \  / CH2            H2C \  / CH2
      CH                       CH                       C
      |                        |                        ||
 H3C—C(OH)—CH3            H3C—C=CH2                H3C—C—CH3
 α-Terpineol.             β-Terpineol.             γ-Terpineol.
```

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder o-Chinolinsulfosäure[2]) auf Terpinhydrat (s. S. 464) entsteht das flüssige Terpineol des Handels, das nicht einheitlich, sondern ein Gemisch isomerer Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ ist, unter denen das bei 35° schmelzende α-Terpineol vorherrscht. Daneben sind noch nachgewiesen das bei 32° schmelzende β-Terpineol[3]) und das flüssige Terpinenol-1[4]). Das flüssige Handelsterpineol entsteht auch durch Einwirkung wäßriger Lösungen von Sulfosäuren, z. B. Toluolsulfosäure, auf Pinen[5]).

α-Terpineol.

In der Natur ist augenscheinlich nur das einheitliche feste, entweder optisch inaktive oder aktive α-Terpineol, dessen Konstitution durch die Arbeiten von Wallach[1]), Wagner[2]), Semmler

---

[1]) Semmler u. Zaar, Berl. Berichte **44** (1911), 52, 460.
[2]) Marchand, Engl. Patent 153605 v. 19. I. 22; Chem. Zentralbl. **1921**, II. 359.
[3]) Stephan u. Helle, Berl. Berichte **35** (1902), 2147.
[4]) Wallach, Liebigs Annalen **356** (1907), 218; **362** (1908), 269.
[5]) D. R. P. 223795; Chem. Zentralbl. **1910**, II. 512.

und Tiemann[3]) aufgeklärt wurde, zu finden; obwohl flüssige Terpineole aus ätherischen Ölen isoliert worden sind, so ist es dennoch sehr wahrscheinlich, daß auch diese in festem Zustande zu gewinnen sein werden.

Festes d-α-Terpineol hat man im russischen Terpentinöl, Malabar-Cardamomenöl, süßen Pomeranzenöl, Petitgrainöl, Neroliöl, Cayenne- und linksdrehenden mexikanischen Linaloeöl und im Liebstockwurzelöl beobachtet; im Malabar-Cardamomenöl kommt es wahrscheinlich größtenteils als Acetat vor, nur verestert ist es im Cypressenöl enthalten, und zwar als Acetat und Valerianat (?); in flüssiger Form ist es aus Majoranöl abgeschieden worden.

Festes l-α-Terpineol wurde gefunden im Oregonbalsamöl, im Nadelöl von *Abies pindrow,* im Holzterpentinöl von *Pinus palustris,* im Öl der Nadeln und Triebe von *Pinus excelsa,* im Öl von *Cymbopogon caesius*, Campheröl, Blätteröl von *Cinnamomum glanduliferum,* Zimtblätteröl, Citronenöl, im rechtsdrehenden mexikanischen Linaloeöl, Limettöl, Borneocampheröl und Niaouliöl, in letzterem auch als Valerianat; in flüssigem Zustande wurde es isoliert aus dem canadischen Schlangenwurzelöl, dem Rindenöl von *Ocotea usambarensis* und frei und verestert aus Zittwersamenöl.

i-α-Terpineol ist in fester Form aus Geraniumöl und Cajeputöl, in dem es auch als Acetat vorkommt, abgeschieden worden; in flüssiger Form wurde es aus Muskatnußöl, Boldoblätteröl und Erigeronöl erhalten.

α-Terpineol ist ferner nachgewiesen im Öl von *Callitris gracilis* (?), Kuromojiöl, Öl von *Robinia pseudacacia,* Öl von *Melaleuca erubescens, Callistemon lanceolatus, C. viminalis* (?), *Backhousia angustifolia, Leptospermum flavescens* var. *leptophyllum* und im Yū-Jūöl.

Außerdem finden sich Mitteilungen über das Vorkommen von Terpineol, ebenfalls ohne nähere Angaben über die Drehung. Das gilt für folgende Öle: Wasseröl von Boldoblättern, Campher-

---

[1]) Liebigs Annalen 275 (1893), 103, 150; 277 (1893), 110; 291 (1896), 342; Berl. Ber. 28 (1895), 1773.

[2]) Berl. Berichte 27 (1894), 1652, 2273.

} Fußnoten 1 und 2 gehören zur letzten Zeile auf Seite 453.

[3]) Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2189. — Tiemann u. Semmler, ebenda 28 (1895), 1778. — Tiemann u. Schmidt, ebenda 1781. — Tiemann, ebenda 29 (1896), 2616.

blätteröl, Öl von *Boswellia serrata, Melaleuca Deanei* (?), *M. ericifolia, M. pauciflora* (?), *Lavandula stoechas* (?), Gardeniaöl, Baldrianöl und Kessowurzelöl. Wahrscheinlich ist es auch als Acetat im deutschen Kiefernadelöl enthalten.

Künstlich soll sich festes inaktives Terpineol vom Smp. 30 bis 32°, nach einer Angabe von Bouchardat und Voiry[1]), bei der Einwirkung ganz verdünnter Schwefelsäure auf Terpin bilden, es ist aber noch nicht festgestellt, ob es sich hier um α- oder β-Terpineol handelt. Die Darstellung der festen optisch aktiven Modifikationen des α-Terpineols geschieht aus d- oder l-Limonenmonobromhydrat durch Kochen mit Silberoxyd oder Bleioxyd nach dem von Semmler[2]) angegebenen Verfahren oder nach Wallach[3]) durch Schütteln von Limonenmonochlorhydrat mit verdünnter Kalilauge oder durch Schütteln von Homonopinol mit verdünnter Schwefelsäure[4]). Am einfachsten kann man die aktiven Formen als Acetate durch gleichzeitige Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure (s. bei Camphen, S. 362) auf die Limonene oder Eisessig und Zinkchlorid auf die Pinene[5]) erhalten. Erwähnenswert ist ferner die Bildung optisch aktiver fester Terpineole aus Linalool durch Acetanhydrid oder Ameisensäure[6]), sowie des festen inaktiven Terpineols aus Geraniol und Ameisensäure[7]).

Das feste inaktive α-Terpineol, das den charakteristischen Fliedergeruch des flüssigen nur in geringerem Maße besitzt und in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, hat folgende Eigenschaften: Smp. 35°[8]), Sdp. 217 bis 218° (760 mm), 104 bis 105° (10 mm), d_{15° 0,935 bis 0,940, n_{D20° 1,48084[9]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet: Smp. 35°, Sdp. 85° (3 mm), d_{15° (unterkühlt) 0,9386, n_{D20° 1,48268.

Für ein synthetisch aus Homonopinol durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure dargestelltes, stark aktives α-Terpineol

---

1) Compt. rend. **104** (1887), 996.
2) Berl. Berichte **28** (1895), 2189.
3) Liebigs Annalen **350** (1906), 154.
4) Ebenda **360** (1908), 98.
5) Ertschikowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28** (1896), 132; Bull. Soc. chim. III. **16** (1896), 1584.
6) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **58** (1898), 109.
7) Stephan, ebenda **60** (1899), 244.
8) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 104.
9) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **58** (1898), 110; **60** (1899), 244.

fand Wallach[1]): Smp. 37 bis 38°, Sdp. 218 bis 219°, $[\alpha]_D$ —106° in 16,34%iger ätherischer Lösung.

Die optische Aktivität ist schwankend; die höchsten beobachteten Ablenkungen für natürlich vorkommendes Terpineol sind für d-Terpineol aus Pomeranzenschalenöl $[\alpha]_D + 95° 9'$[2]), für l-Terpineol aus Linaloeöl $[\alpha]_D - 27° 20'$[3]). Die höchste Drehung zeigte ein künstlich dargestelltes l-Terpineol, nämlich $[\alpha]_D$ —117,5°[4]).

Die Zerlegung von d-l-α-Terpineol in die optischen Antipoden gelang Fuller und Kenyon[5]) auf folgendem Wege: Über das saure d-l-Terpinylphthalat wurde l-Brucin- und l-Strychnin-l-terpinylphthalat einerseits und l-Morphin- und l-Cinchonidin-d-terpinylphthalat andrerseits gewonnen. Die Zerlegung dieser Salze mit verdünnter Säure führte zu den reinen sauren d- und l-α-Terpinylphthalaten ($[\alpha]_D \pm 36,7°$, c = 5, in alkoholischer Lösung), die bei der Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge reines d- und l-α-Terpineol ($[\alpha]_{D20°} \pm 100,5°$; Smp. 36,9 und 37°) ergaben[6]). d-α-Terpineol (Phenylurethan, Smp. 109,5°; Nitrosochlorid, Smp 107 bis 108°).

Für das flüssige Handelsprodukt, das nur zum Teil aus α-Terpineol besteht und außerdem noch β-Terpineol und Terpinenol-1 enthält, wurden von Schimmel & Co. an eigenen Präparaten folgende Konstanten ermittelt: Sdp. 217 bis 219°, $d_{15°}$ 0,935 bis 0,940, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,479 bis 1,485, löslich in etwa 9 Vol. 50%igen, 3 bis 5 Vol. 60%igen und ungefähr 2 Vol. 70%igen Alkohols. Mit Petroläther soll es sich in jedem Verhältnis klar mischen, d. h. es soll frei von Wasser sein.

In chemischer Hinsicht verhalten sich die inaktive wie aktive Modifikation des α-Terpineols völlig gleich; die Schmelzpunkte der Derivate sind allerdings teilweise verschieden:

	Inaktive Form	Aktive Form
Schmelzpunkt	35°	37 bis 38°
Nitrosochlorid	112 bis 113°	107 „ 108°
Nitrolpiperidin	159 „ 160°	151 „ 152°
Methoäthylheptanonolid	64°	46 „ 47°

---

[1]) Liebigs Annalen 360 (1908), 89.

[2]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 530.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 46.

[4]) Ertschikowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28 (1896), 132; Bull. Soc. chim. III. 16 (1896), 1584.

[5]) Journ. chem. Soc. 125 (1924), 2304.

[6]) Vgl. auch Paolini, Gazz. chim. ital. 55 (1925), 804, 812; Chem. Zentralbl. 1926, I. 3597, 3598.

α-Terpineol ist ein tertiärer, ungesättigter Alkohol, der mit Brom, Salpetrigsäureanhydrid, Stickstofftetroxyd und Nitrosylchlorid Additionsprodukte liefert, von denen das mit der letztgenannten Verbindung erhaltene, sowie die durch Umsetzung mit Basen daraus entstehenden Nitrolamine zur Charakterisierung sehr geeignet sind (s. S. 459). Terpineol-d-Glucosid schmilzt gegen 110°, Smp. des wasserhaltigen Produkts 106 bis 108° (s. S. 416).

Das flüssige Dibromid gibt bei Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig ein öliges Tribromid, aus dem durch weitere Bromierung das bei 124° schmelzende Dipententetrabromid entsteht.

Durch die Halogenwasserstoffsäuren entstehen die entsprechenden Dipentendihalogenderivate, von denen das sich beim Schütteln mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure bildende Dijodhydrat $C_{10}H_{18}J_2$ (Smp. 77 bis 78°) mit zum Nachweis von Terpineol benutzt werden kann[1]. Gegen Mineralsäuren und auch einige organische Säuren ist der Alkohol ziemlich unbeständig; während er beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in Terpinhydrat übergeht[2], wird ihm beim Kochen damit unter Bildung von Terpinen, neben wenig Dipenten und Cineol, Wasser entzogen. Ähnlich wirken Kaliumbisulfat, das hauptsächlich Dipenten, ferner Phosphorsäure, die neben geringen Mengen Terpinen und Cineol hauptsächlich Terpinolen, und Oxalsäure, die ebenfalls Terpinolen liefert[3]. Auch Essigsäureanhydrid wirkt, namentlich beim Erwärmen, wasserentziehend unter Bildung von Dipenten, so daß es ohne besondere Vorsichtsmaßregeln nicht möglich ist, durch Kochen damit Terpineol quantitativ zu verestern[4]. Näheres über Terpinylacetat siehe im Kapitel Ester.

Durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung geht Terpineol zunächst in einen mehrwertigen Alkohol $C_{10}H_{20}O_3$, 1,2,8-Trioxymenthan (Smp. der inaktiven Verbindung 122°) über, aus dem durch Oxydation mit Chromsäuregemisch ein Keto-

---

[1] Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 265.

[2] Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 28 (1895), 1781.

[3] Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 104. — Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 447.

[4] Ginsberg, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29 (1897), 249; Chem. Zentralbl. 1897, II. 417; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 69. Vgl. auch im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter „Acetylierung“.

lacton $C_{10}H_{16}O_3$ (Smp. der aktiven Verbindung 46 bis 47°, der inaktiven 64°) entsteht, dessen Studium die Ermittlung der oben angegebenen Konstitution des Terpineols, die danach als die eines Δ^1-Terpen-8-ols angenommen wird, wesentlich gefördert hat. Bei energischer Oxydation des Terpineols sowohl, als auch des Ketolactons mit Chromsäuregemisch oder Salpetersäure bilden sich Terpenyl- und Terebinsäure[1]).

Als ein bequemes Verfahren zum Abbau ungesättigter hexacyclischer Ringverbindungen zu Benzolkohlenwasserstoffen hat es sich erwiesen, die einfach ungesättigten Alkohole, die Terpineole, in Eisessiglösung mit 1 Mol. Brom zu versetzen, die Lösung bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung zu kochen und den entstandenen Kohlenwasserstoff dann mit Dampf überzutreiben. Aus α-Terpineol erhält man auf diese Weise p-Cymol[2]).

Haller und Martine[3]) hatten Terpineol im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von reduziertem Nickel zu Hexahydrocymol reduziert. Durch Einhalten anderer Versuchsbedingungen hat Béhal[4]) aus Terpineol vom Smp. 35°, gleichgültig, ob es optisch aktiv war oder nicht, ein tertiäres Menthol (Hydroterpineol) erhalten von den Eigenschaften: Sdp. 99 bis 100° (17 mm), 206 bis 208° (Atmosphärendruck), $d_{20°}$ 0,912, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D18°}$ 1,46874, Mol.-Refr. 47,6, ber. für $C_{10}H_{20}O$ 47,53. Sein Phenylurethan schmolz bei 94 bis 95°.

i-α-Terpineol (Smp. 35°) liefert bei der Reduktion mit Hilfe von Palladium und Wasserstoff p-Menthanol-8 (Sdp. 209 bis 210°; $d_{20°}$ 0,905; $n_{D20°}$ 1,4629), dessen Phenylurethan bei 115 bis 116° schmilzt[5]).

Besonderes Interesse bietet das Terpineol insofern, als es durch das Tribromid und das Nitrosochlorid hindurch in Derivate des Carvons übergeführt werden kann[6]).

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **277** (1893), 117, 120; **291** (1896), 345; Berl. Berichte **28** (1895), 1775. — Tiemann u. Mahla, Berl. Berichte **29** (1896), 928; Tiemann, ebenda 2616.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **399** (1913), 166.

[3]) Compt. rend. **140** (1905), 1298.

[4]) Ebenda **150** (1910), 1762.

[5]) Wallach, Liebigs Annalen **381** (1911), 55.

[6]) Wallach, ebenda **281** (1894), 140; **291** (1896), 346.

Die Hydroxylgruppe des Terpinols reagiert mit Phenylisocyanat, wenn beide Verbindungen gemischt und einige Zeit bei Zimmertemperatur stehengelassen werden; manchmal scheiden sich zunächst Kristalle von Diphenylharnstoff ab, von denen man das flüssig gebliebene Gemisch durch Aufnehmen mit kaltem, wasserfreiem Äther oder besser mit leicht siedendem Petroläther befreien kann. Nach vorsichtigem Abdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Urethan in feinen Nadeln aus; aus Alkohol umkristallisiert, besitzt die inaktive Verbindung den Smp. 113°[1]). Die aus optisch aktivem Terpineol gewonnene Verbindung ist ebenfalls optisch aktiv. Auch das bei 147 bis 148° schmelzende α-Naphthylurethan[2]) kann man zur Identifizierung benutzen; Neuberg und Hirschberg[3]) geben für α-Terpineol-α-naphthylurethan den Schmelzpunkt 151 bis 152° an; zur Charakterisierung des Terpineols besonders geeignet erweist sich das Nitrosochlorid.

Die Darstellung des Nitrosochlorids erfolgt nach Wallach[4]) in der Weise, daß man zu einer Lösung von 15 g Terpineol in 15 ccm Eisessig 11 ccm Äthylnitrit und nach starkem Abkühlen in einer Kältemischung unter Umschütteln und tropfenweise eine Auflösung von 6 ccm Salzsäure im gleichen Vol. Eisessig zugibt; nach beendeter Reaktion fällt man durch Eiswasser das gebildete Nitrosochlorid aus, das sich ölig abscheidet, aber bald kristallinisch erstarrt. Das feste Produkt kann durch Umkristallisieren aus heißem Essigester oder Methylalkohol gereinigt werden und schmilzt dann bei 112 bis 113°. Die aktive Verbindung schmilzt bei 107 bis 108°.

Durch Umsetzung mit Piperidin in alkoholischer Lösung entsteht aus dem Nitrosochlorid das Terpineolnitrolpiperidin, $C_{10}H_{17}(OH)NONC_5H_{10}$, das in Äther schwer löslich ist und aus heißem Methylalkohol in Nadeln vom Smp. 159 bis 160° kristallisiert. Diese Angabe Wallachs bezieht sich auf ein aus optisch inaktivem Terpineol gewonnenes Präparat; das Nitrolpiperidin aus aktivem Ausgangsmaterial schmilzt einige Grade niedriger, nämlich bei 151 bis 152°[5]).

Mit Anilin bildet sich in gleicher Weise das Terpineolnitrolanilin vom Smp. 155 bis 156°.

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 104.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 33.

[3]) Biochem. Zeitschr. 27 (1910), 339.

[4]) Liebigs Annalen 277 (1893), 120; 360 (1908), 90.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 9. — Wallach, Liebigs Annalen 360 (1908), 90.

Bei der Erwärmung von Terpineolnitrosochlorid mit Semicarbazidsalz und Kaliumacetat erhält man reichliche Mengen des 8-Oxydihydrocarvonsemicarbazons[1]) sowie ein wenig Hydrazodicarbonamid.

Erhitzt man überschüssiges i-Terpineol längere Zeit mit dem Anhydrid der Phthalsäure, Bernsteinsäure oder Camphersäure, so entstehen die sauren Ester in guter Ausbeute[2]). Nur muß die Reaktionstemperatur unterhalb 100° gehalten werden. Das saure Phthalat des i-Terpineols schmilzt bei 117°, das saure Succinat bei 45°.

Für den Nachweis von Terpineol in Gemengen mit anderen Alkoholen und zur Trennung des Terpineols von anderen Alkoholen eignet sich die Benzoylierung bei Gegenwart von Pyridin nach Deninger[3]). Hierbei reagieren nur primäre und sekundäre Alkohole, während tertiäre Alkohole wie Terpineol und Linalool unverändert bleiben und durch Wasserdampfdestillation von den gebildeten, meist sehr schwer flüchtigen Benzoesäureestern der anderen anwesenden Alkohole getrennt werden können. Man rechnet auf 1 Teil Alkoholfraktion 1,5 Teile Benzoylchlorid und 3 Teile Pyridin und arbeitet bei möglichst niedriger Temperatur (Kältemischung), was besonders auch bei der Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorids mit Wasser zu beachten ist. Der Zusatz des Benzoylchlorids hat allmählich (tropfenweise!) zu geschehen.

Bei Abwesenheit von Linalool kann Terpineol einerseits durch Darstellung seines Phenylurethans vom Smp. 112 bis 113° nachgewiesen, andrerseits durch mehrtägiges Schütteln mit 5 %iger Schwefelsäure in Terpinhydrat vom Smp. 116 bis 117° übergeführt werden. Wenn Linalool zugegen ist, führt der Nachweis von Terpineol durch vorsichtiges Erhitzen des Gemisches mit starker Ameisensäure, wobei in der Hauptsache Linalool zersetzt wird, zum Ziele.

β-Terpineol.

Wie schon bei α-Terpineol erwähnt wurde, entsteht β-Terpineol neben α-Terpineol bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Terpinhydrat. In ätherischen Ölen hat man es bisher noch nicht nachweisen können. Es ist in seiner inaktiven Form von Schimmel & Co.[4]) aus den bei 212 bis 215° siedenden Fraktionen des Handelsterpineols durch Ausfrieren erhalten worden und bildet bei 32 bis 33° schmelzende Nadeln: Sdp. 209 bis 210° (752 mm), $d_{15°}$ 0,923 (in überschmolzenem Zustande), $n_{D20°}$ 1,47470.

[1]) Rupe u. Altenburg, Berl. Berichte 43 (1910), 3471.
[2]) Pickard, Lewcock u. Yates, Proceed. chem. Soc. 29 (1913), 127.
[3]) Berl. Berichte 28 (1895), 1322.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 79; Stephan u. Helle, Berl. Berichte 35 (1902), 2147.

Von Derivaten seien hier erwähnt das Nitrosochlorid (Smp. 103°)[1]), das Nitrolpiperidin (Smp. 108°), das Nitrolanilin (Smp. 110°) und das Phenylurethan (Smp. 85°). Durch Oxydation des β-Terpineols mit Permanganat entsteht p-Menthantriol-(1,8,9) vom Smp. 118°. β-Terpineol-d-glucosid (wasserfrei) schmilzt unscharf, das wasserhaltige Produkt schmilzt bei 80,5 bis 82,5°; Smp. der Tetraacetylverbindung 114 bis 116° (s. S. 416).

β-Terpineol läßt sich über Tetrahydro-p-acetyltoluol, das man mit Magnesiumjodmethyl in Umsetzung bringt, in α-Terpineol überführen[2]).

Wallach[3]) erhielt aus β-Terpineol durch Reduktion nach Paal p-Menthanol-1 (tertiäres Carvomenthol). Hieraus entsteht beim Erwärmen mit Chlorzink Δ^1-Tetrahydro-p-cymol (Carvomenthen), ein limonenartig riechender Kohlenwasserstoff. Das Nitrosochlorid des Carvomenthens liefert mit Piperidin ein Nitrolpiperidin (Smp. 159°), aus dem sich durch Chlorwasserstoffentziehung ein festes Oxim bildet. Das aus diesem Oxim regenerierte und über das Semicarbazon (Smp. 177 bis 178°) gereinigte Keton ist i-Carvotanaceton (Smp. des Oxims 93 bis 94°), das also auf diesem Wege synthetisch dargestellt werden kann.

γ-Terpineol.

γ-Terpineol ($\Delta^{4(8)}$-Terpenol, $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1) ist bisher noch nicht sicher in der Natur nachgewiesen worden, scheint aber in kleinen Mengen im Öl der Blätter von *Cupressus torulosa* enthalten zu sein. Baeyer[4]) erhielt es durch Reduktion des durch Bromierung von Dipentendihydrobromid entstehenden Tribrom-1,4,8-terpans. Ferner entsteht es aus Terpin beim Erhitzen mit Oxalsäure oder Phosphorsäure[5]).

Bei der Oxydation[6]) mit Kaliumpermanganat gibt $\Delta^{4(8)}$-Terpenol Trioxyterpan-1,4,8.

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 345 (1903), 128; vgl. auch Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 305.

[2]) Liebigs Annalen 414 (1917), 204.

[3]) Ebenda 381 (1911), 58.

[4]) Berl. Berichte 27 (1894), 443.

[5]) Ebenda 715.

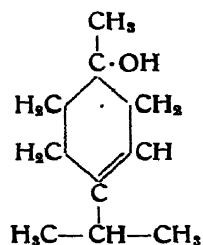
[6]) Ebenda 28 (1895), 2296.

γ-Terpineol bildet, aus Äther umkristallisiert, dicke, bei 69 bis 70° schmelzende Prismen, die einen angenehmen Fliedergeruch besitzen. Um γ-Terpineol nachzuweisen, kann man es in das Acetat überführen, dessen blaues Nitrosochlorid bei 82° schmilzt.

Terpinenol-1.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

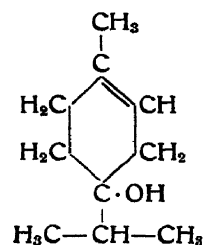
Auch dieser Alkohol ist bisher noch nicht in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Von Interesse ist sein Vorkommen im Vorlauf des flüssigen Handelsterpineols[1]. Synthetisch wurde er von Wallach[2] aus Δ^3-Isopropylhexenon dargestellt.

CH_3 — C·OH — H_2C · CH_2 — H_2C CH — C — H_3C—CH—CH_3

Sdp. 208 bis 210°, $d_{18°}$ 0,9265, $n_{D18°}$ 1,4781[1].

Mit Halogenwasserstoffsäuren geht der Alkohol in Terpinenderivate über und durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung in 1,3,4-Trioxyterpan vom Smp. 120 bis 121°, aus dem durch weitere Oxydation α,α'-Dioxymethylisopropyladipinsäure vom Smp. 189° und durch Erwärmen mit Säuren ein Gemisch von p-Cymol und Δ^1-Menthenon (Semicarbazon, Smp. 224 bis 225°)[3] entsteht. Diese Verbindungen können auch zum Nachweis des Alkohols herangezogen werden.

Terpinenol-4.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Dieser in seinem Bau und seinen Eigenschaften dem α-Terpineol sehr ähnliche Alkohol leitet sich vom Terpinen ab. Er ist in der Natur im Cypressenöl, Wacholderbeeröl, Ceylon-Cardamomenöl, Muskatnußöl, Majoranöl, spanischen Thymianöl, Zittwersamenöl und Shô-Gyūöl aufgefunden worden. Möglicherweise ist er auch im Öl von *Cupressus torulosa* enthalten. Synthetisch kann er in aktiver Form durch Schütteln von Sabinen, Sabinenhydrat und

CH_3 — C — H_2C CH — H_2C CH_2 — C·OH — H_3C—CH—CH_3

---

[1] Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 218.

[2] Ebenda 362 (1908), 280.

[3] Δ^1-Menthenon-(3) ist u. a. im japanischen Pfefferminzöl, im Öl von *Cymbopogon sennaarensis, Andropogon Iwarancusa* u. *Eucalyptus dives* nachgewiesen worden.

Thujen[1]) mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden[2]), in inaktiver Form entsteht er, wie bereits S. 332 erwähnt wurde, durch Schütteln von Terpinendichlorhydrat mit verdünnter Kalilauge.

Die Eigenschaften der aktiven Verbindung sind: Sdp. 209 bis 212°, $d_{19°}$ 0,9265, $\alpha_D + 25° 4'$, $n_{D19°}$ 1,4785[3]). Nagai[4]) gibt dafür an: Sdp. 208 bis 210°, $d_{11°}$ 0,9415, $\alpha_{D11°} + 24{,}50°$ und Sdp. 210 bis 212°, $d_{11°}$ 0,948, $\alpha_{D11°} + 24{,}30°$.

Für die inaktive Verbindung wurde ermittelt: Sdp. 212 bis 214°, d 0,9290, n_D 1,4803[5]).

Der Alkohol ist nur in flüssiger Form bekannt. Sein Geruch ist weniger angenehm als der des Terpineols. Bei Behandlung mit Halogenwasserstoff in Eisessiglösung entstehen die entsprechenden Terpinendihalogenderivate, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Bildung von Terpinenterpin, Smp. 137°. Da diese Hydratation erheblich schwieriger erfolgt als die von Terpineol zu Terpinhydrat, so können auf diesem Wege beide Alkohole getrennt werden.

Nach Nagai[6]) schmelzen das Nitrosochlorid bei 111 bis 112°, das Nitrolpiperidin bei 172 bis 174°, das Phenylurethan bei 71 bis 72° und das α-Naphthylurethan bei 105,5 bis 106,5°.

Bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung liefert das Δ^1-Terpinenol-4 in der Hauptsache 1,2,4-Trioxyterpan, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, $[\alpha]_D$ etwa $+ 21{,}5°$, das kristallwasserhaltig bei 116 bis 117°, wasserfrei bei 128 bis 129° schmilzt. Diese Verbindung spaltet sich bei der Destillation mit Salzsäure in Carvenon (Smp. des Semicarbazons 200 bis 201°), neben wenig Cymol; bei der weiteren Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entsteht ein Gemenge von aktiver und inaktiver α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure, $C_{10}H_{18}O_6$, Smp. 205 bis 206° und 188 bis 189°, die leicht in mit Wasserdampf flüchtige Dilactone über-

[1]) Dieses Terpen, das bis dahin in der Natur nicht aufgefunden worden war, bildet als d-α-Thujen den Hauptbestandteil des aus dem Gummiharz von *Boswellia serrata* gewonnenen Öles.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **356** (1907), 215; **360** (1908), 94, 97; **362** (1908), 279; Berl. Berichte **40** (1907), 594.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **356** (1907), 215.

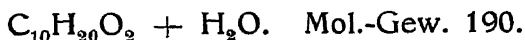
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 44.

[5]) Liebigs Annalen **350** (1906), 155.

[6]) Investigations of the Shô-Gyū and Yu-Ju Oils produced in Formosa. Monopoly Bureau, Government of Formosa. Taihoku 1914.

gehen, die bei 63 bis 64° und 72 bis 73° schmelzen. Durch energische Oxydation kann die Dioxysäure zu ω-Dimethylacetonylaceton (Smp. des Dioxims 137°, des Semicarbazons 201 bis 202°) abgebaut werden.

Terpinhydrat.

$C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$. Mol.-Gew. 190.

Terpinhydrat ist eine für die Theorie und Geschichte der Terpenchemie wichtige Verbindung, der auch technisch als Ausgangspunkt für die Darstellung des Terpineols eine große Bedeutung zukommt (vgl. S. 453). Es bildet sich leicht aus Terpentinöl beim Stehen mit säurehaltigem Wasser und ist durch eine große Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet, weshalb es schon früh beobachtet wurde. Terpinhydrat wird nach Marchand[1]) fast quantitativ in Kristallen gewonnen, wenn man ein Gemisch von Terpentinöl (1 Teil) und 23 %iger Schwefelsäure (2 Teile) in einer Stickstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre 90 Stunden lang kräftig schüttelt.

```
        CH3
        |
        COH
       /   \
   H2C       CH2
    |         |      + H2O
   H2C       CH2
       \   /
        CH
        |
H3C—C(OH)—CH3
```

Nach älteren Angaben soll Terpinhydrat im Cardamomen- und Basilicumöl vorkommen, jedoch liegen hierüber Beobachtungen aus neuerer Zeit nicht vor. Jedenfalls ist das Terpinhydrat nicht von vornherein im Öle vorhanden gewesen, sondern hat sich erst bei längerer Aufbewahrung gebildet.

Terpinhydrat schmilzt bei 116 bis 117°. Beim Erhitzen gibt es Wasser ab, unter Bildung von wasserfreiem Terpin: Smp. 104 bis 105°, Sdp. 258° (korr.)[2]).

Nach Clavera[3]) liegt der Schmelzpunkt von frisch kristallisiertem Terpinhydrat bei raschem Erhitzen bei 118,2°. Terpin schmilzt bei 104,7°.

Terpin existiert in zwei raumisomeren Formen, die zueinander im Verhältnis der cis- und trans-Isomerie stehen; nur cis-Terpin ist befähigt, ein Hydrat zu bilden[4]).

---

[1]) E. P. 153606; Journ. Soc. chem. Ind. **40** (1921), A. 716.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 248.

[3]) Anal. Fis. Quím. **20** (1922), 243. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **41** (1922), A. 877.

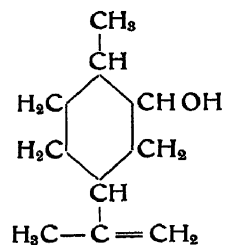
[4]) Baeyer, Berl. Berichte **26** (1893), 2865.

Läßt man auf Terpinhydrat in der Wärme Jod einwirken, so tritt nach Casanova[1]) zunächst Oxydation und Bildung von Jodwasserstoff ein. Sodann reagiert der Jodwasserstoff unter Substitution von Jod; als Endprodukt der Reaktion bildet sich Dijodmenthan.

Dihydrocarveol.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Dihydrocarveol ist im Kümmelöl[2]) enthalten. Das krauseminzartig riechende Acetat dieses Alkohols ist von Nelson[3]) im amerikanischen Krauseminzöl aufgefunden worden. Künstlich hat man Dihydrocarveol dargestellt aus Carvon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol oder durch Reduktion von Carvoxim, wobei das gebildete Dihydrocarvylamin bei der Behandlung mit salpetriger Säure Dihydrocarveol liefert.

CH_3
|
CH
H_2C — CHOH
H_2C — CH_2
CH
|
$H_3C—C=CH_2$

Dihydrocarveol ist eine Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 224°, $d_{22°}$ 0,935, n_D 1,48506 (für Dihydrocarveol aus Dihydrocarvylamin)[4]). Sdp. 112° (14 mm), 224 bis 225° (gew. Druck), $d_{20°}$ 0,927, n_D 1,48168 (für Dihydrocarveol aus Carvon)[5]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an einem aus Kümmelöl isolierten Dihydrocarveol folgende Konstanten beobachtet: Sdp. 100 bis 102° (7 bis 8 mm), $d_{15°}$ 0,9368, α_D — 6° 14′, $n_{D20°}$ 1,48364[6]).

Dihydrocarveol ist in demselben Sinne aktiv wie das zur Darstellung verwendete Carvon.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig[7]) entsteht Dihydrocarvon (Sdp. 221 bis 222°; $d_{19°}$ 0,928; n_D 1,47174). Das Dihydrocarvon aus d-Dihydrocarveol ist linksdrehend, das aus l-Dihydrocarveol ist rechtsdrehend. Das zugehörige aktive Di-

---

[1]) Boll. Chim. Farm. **49** (1910), 957; Chem. Zentralbl. **1911**, I. 731.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 50.

[3]) U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chem., Circular N° 92; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 75.

[4]) Wallach, Berl. Berichte **24** (1891), 3990.

[5]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 111.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 51.

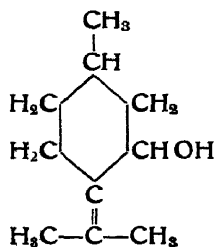
[7]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 115.

hydrocarvoxim schmilzt bei 88 bis 89°, das inaktive bei 115 bis 116°. Diese Oxydation kann zur Charakterisierung des Dihydrocarveols herangezogen werden; außerdem ist zum Nachweis das Phenylurethan brauchbar; die aktive Form schmilzt bei 87°, die inaktive bei 93° [1]. Smp. des d-Dihydrocarveol-d-Glucosids 164 bis 165° [2].

Pulegol.

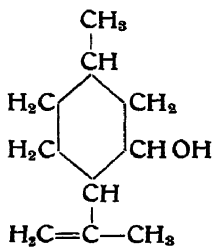
$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Dieser Alkohol wurde von Paolini [3] durch Reduktion von reinem Pulegon in alkoholischer Lösung mittels Natrium gewonnen. Aus dem Wasserdampfdestillat des Reaktionsprodukts konnte Paolini mit Hilfe des sauren Phthalesters einerseits und mit Hilfe der Strychninverbindung anderseits l-Menthol, d-Menthol und l-Pulegol (Smp. 44 bis 47°; $[\alpha]_D$ — 54°6′) voneinander trennen und isolieren.

CH_3
CH
H_2C CH_2
H_2C CHOH
C
H_3C—C—CH_3

Über den Phthalsäureester ließ sich ganz reines l-Pulegol (Smp. 46°; Sdp. 209 bis 210°; $[\alpha]_D$ — 54°50′) gewinnen.

Isopulegol.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Isopulegol ist noch nicht in ätherischen Ölen nachgewiesen worden. Es entsteht aus Citronellal bei dessen Behandlung mit Säuren. Hierauf dürfte wohl eine Beobachtung von Schimmel & Co. [4], daß sich bei der Destillation des Öls von *Barosma pulchellum* der Geruch nach Isopulegol bemerkbar machte, zurückzuführen sein.

Isopulegol siedet bei 91° (13 mm); $d_{17,5°}$ 0,9154, α_D — 2°40′, n_D 1,47292 [5]. Das Acetat siedet bei 104 bis 105° (10 mm) [6].

---

[1] Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 112.

[2] Siehe Seite 416.

[3] Rend. della R. Accademia dei Lincei, Roma **28** (1919), II. 190; Chem. Zentralbl. **1922**, I. 1230.

[4] Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 98.

[5] Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 914.

[6] Barbier u. Léser, Compt. rend. **124** (1897), 1309.

Optisch reines l-Isopulegol[1]) zeigt $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 22,2°; das saure Phthalat schmilzt bei 106°.

Bei Gelegenheit von Versuchen, die eine Umlagerung von Isopulegol in Pulegol bezweckten, behandelten Schimmel & Co.[2]) Isopulegol mit wäßrigen und alkoholischen Lösungen von Alkalien. Überraschende Resultate ergab die Einwirkung von Natriumäthylat, und zwar insofern, als statt der Bildung des erwarteten Pulegols zwei hier nicht vorauszusehende Reaktionen eintraten: einmal die Absprengung der ungesättigten Seitenkette unter Bildung von Methylcyclohexanol und anderseits die Aufspaltung des Sechsrings zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 unter Entstehung von Citronellol. Was die Aufspaltung des Isopulegols zu Citronellol betrifft, so ist eine derartige Umwandlung eines alicyclischen Terpenalkohols in einen olefinischen von besonderem Interesse.

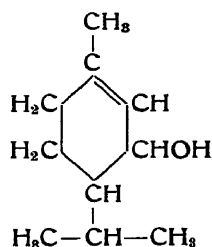
Bei der Reduktion bilden die l- und d-Isopulegole l- und d-Neomenthol[3]), die beide durch Oxydation in l-Menthon übergeführt werden können.

Um Isopulegol nachzuweisen, oxydiert man es zu Isopulegon[4]) und charakterisiert dieses Keton durch das Oxim (Smp. der aktiven Verbindung etwa 121°, der inaktiven etwa 140°) oder das Semicarbazon (Smp. der aktiven Verbindung 172 bis 173°, der inaktiven 182 bis 183°).

Δ^1-Menthenol-3 (Piperitol).

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Dieser Alkohol kommt nach Baker und Smith in den Piperiton (Δ^1-Menthenon-3) enthaltenden Eucalyptusölen, besonders reichlich im Öl von *E. radiata* Sieb., vor. Das aus diesem Öl hergestellte Piperitol[5]) hatte die Eigenschaften: Sdp. 95 bis 96° (10 mm), d_{22° 0,9230, α_D — 34,1°, n_{D22° 1,4760, Mol.-Refr. 47,04, berechnet für

CH_3
C
H_2C CH
H_2C CHOH
CH
H_3C—CH—CH_3

[1]) Pickard, Lewcock u. Yates, Proceed. chem. Soc. 29 (1913), 127. Vgl. auch Journ. chem. Soc. 117 (1920), 1248.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 86.

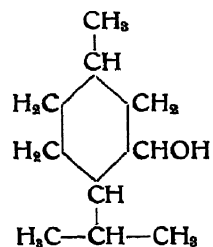
[3]) Pickard, Journ. chem. Soc. 117 (1920), 1248.

[4]) Wallach, Liebigs Annalen 365 (1909), 251.

[5]) Baker u. Smith, A research on the eucalypts. 2. Aufl. 1920. S. 390.

$C_{10}H_{18}O/\overline{1}$ 47,14. Mittels Kaliumbichromat wurde es zu Piperiton oxydiert. Umgekehrt aber ließ sich Piperiton nicht durch Reduktion in Piperitol überführen.

Menthol.

$C_{10}H_{20}O$. Mol.-Gew. 156.

Menthol (Pfefferminzcampher) findet sich in der linksdrehenden Modifikation als Hauptbestandteil der Pfefferminzöle; auch das Öl von *Hyptis suaveolens* besteht zum großen Teil aus Menthol, dessen Drehungsrichtung aber noch nicht festgestellt worden ist. Aus Pfefferminzöl scheidet sich Menthol beim Abkühlen in Kristallen aus, bei hohem Mentholgehalt oft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Spuren von Menthol sind auch im Réunion-Geraniumöl nachgewiesen worden. Im Pfefferminzöl ist Menthol außerdem als Acetat und Isovalerianat enthalten, sowie als Ester einer Säure $C_8H_{12}O_2$. Künstlich erhält man Menthol durch Reduktion des Menthons und Pulegons[1]), und zwar entsteht bei Überschuß an naszierendem Wasserstoff aus Menthon nur Menthol; bei Anwendung von Lösungsmitteln, welche selbst keinen Wasserstoff mit Natrium entwickeln, bildet sich nebenher Menthopinakon. l- und d-Menthon geben nach beiden Verfahren, auch bei Änderung der Temperatur, ein stark linksdrehendes Mentholgemisch, aus dem sich l-Menthol, Smp. 43,5°, außerdem aber schwach rechtsdrehendes Isomenthol, $[\alpha]_D + 2°$, Smp. 78 bis 81°, abscheiden läßt[2]).

```
        CH3
        |
        CH
      /    \
  H2C        CH2
   |          |
  H2C        CHOH
      \    /
        CH
        |
  H3C—CH—CH3
```

l-Menthol kristallisiert in farblosen, dem hexagonalen System angehörenden Nadeln oder Säulen. Es ist durch starken Pfefferminzgeruch und kühlenden Geschmack ausgezeichnet.

Nach Wright[3]) kristallisiert l-Menthol je nach der Temperatur in wenigstens vier verschiedenen Formen, die er als α-, β-, γ- und δ-Menthol unterscheidet. Davon ist nur die α-Form, das gewöhnliche Menthol, zwischen 0° und ihrem bei 42,5° liegenden Schmelzpunkt beständig. Die andern drei Formen sind monotropisch und schmelzen niedriger: die β-Form bei 35,5°,

---

[1]) Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen 262 (1891), 30, 32.
[2]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 19, 30.
[3]) Journ. Americ. chem. Soc. 39 (1917), 1515.

die γ-Form bei 33,5° und die δ-Form bei 31,5°. Die nicht stabilen Formen verwandeln sich beim Stehen schließlich alle in die stabile α-Form. Die δ-Form geht über die β- in die α-Form über.

Die physikalischen Konstanten werden wie folgt angegeben: Smp. 42,3°; Sdp. 212,5° (korr., 742 mm); $d\frac{20°}{4°}$ 0,890 für festes, $d\frac{44,6°}{4°}$ 0,8810 für geschmolzenes, $[\alpha]_{D46°}$ — 49,86° ebenfalls für geschmolzenes Menthol[1]. — Sdp. 215,5° (758 mm); $\alpha_{D31°}$ — 43° 45′ für Menthol in überschmolzenem Zustande[2]. — Smp. 43°; $[\alpha]_{D20°}$ — 49,35° (in 20 %iger alkoholischer Lösung), — 50,59° (in 10 %iger alkoholischer Lösung)[3]; $n_{C43°}$ 1,4479[4]. — Smp. 43 bis 43,5°; $d\frac{40°}{15°}$ 0,8859 (überschmolzen); $[\alpha]_D$ — 49,04° (in 52,37 %iger alkoholischer Lösung); $[\alpha]_D$ — 49,1° (in 20,09 %iger alkoholischer Lösung)[5]. — Smp. 42 bis 43°; Sdp. 216° (760 mm); $d\frac{15°}{20°}$ 0,900; $\alpha_{D31°}$ — 43,75°; $[\alpha]_D$ — 48,5° im überschmolzenen Zustand; $n_{D37°}$ 1,45412 = $n_{D20°}$ 1,46096[6].

Menthol ist ein gesättigter sekundärer Alkohol, der durch Wasserentziehung mit Kaliumbisulfat, Chlorzink usw. in der Hauptsache in den Kohlenwasserstoff Δ^3-p-Menthen, $C_{10}H_{18}$, übergeht. Auch durch Destillation mit 1 oder 2 % konzentrierter Schwefelsäure erhält man aus Menthol Menthen vom Sdp. 165 bis 168°. Beim Erhitzen mit 4 bis 5 % verdünnter Schwefelsäure (1:2) bildet sich ebenfalls Menthen. Die durch Ersatz des Hydroxyls durch Halogen entstehenden Verbindungen sind flüssig und wenig charakteristisch. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$[7], bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch das zugehörige linksdrehende Keton $C_{10}H_{18}O$, Menthon[8]. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel erhält man dieselben Verbindungen, die auch bei der Oxydation des Menthons auftreten, die Ketomenthylsäure und die bei 88 bis 89° schmelzende

---

[1]) Long, Chem. Zentralbl. **1892**, II. 525.

[2]) Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (Neuyork) **12** (1894), 162; Arch. der Pharm. **232** (1894), 647, 653.

[3]) Beckmann, Liebigs Annalen **250** (1889), 327; Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 15.

[4]) Brühl, Berl. Berichte **21** (1888) 457, Tabelle.

[5]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[6]) Zeitschel u. Schmidt, Berl. Berichte **59** (1926), 2302.

[7]) Berkenheim, ebenda **25** (1892), 688.

[8]) Beckmann, Liebigs Annalen **250** (1889), 325.

β-Methyladipinsäure. Nach diesen bei der Oxydation erhaltenen Ergebnissen hat man dem Menthol die obenstehende Formel gegeben, die durch die von Jünger und Klages[1]) bewirkte Überführung des Menthons in 3-Chlorcymol bestätigt worden ist. Daß Menthol durch Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 250 bis 280° Cymol liefert, hatte schon früher Brühl gefunden[2]).

Menthol geht beim Erhitzen mit reduziertem Kupfer auf etwa 230° in Thymol über[3]). Bei der Reduktion des Thymols nach Sabatier und Senderens entsteht ein kompliziertes Gemisch, das i-Menthol und i-Neomenthol enthält[4]).

Von Estern des Menthols sind eine große Anzahl dargestellt worden. Das oben erwähnte Acetat und das Isovalerianat sind später im Abschnitt „Ester" näher beschrieben. Betreffs anderer Ester sei auf eine Abhandlung Tschugaeffs[5]) verwiesen, der besonders auch das Drehungsvermögen berücksichtigte.

Mit Chloral gibt Menthol nach einer Mitteilung Monteils[6]) zwei flüssige Verbindungen, Chloralmono- und -dimenthol. Beide entstehen durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen der Komponenten.

Menthol zu identifizieren dürfte bei seinen besonderen physikalischen Eigenschaften kaum Schwierigkeiten bieten; sonst kann man zu diesem Zwecke das durch Einwirkung von Phenylisocyanat entstehende Menthylphenylurethan benutzen. Diese zuerst von Leuckart dargestellte Verbindung schmilzt bei 111 bis 112° und ist in demselben Sinne optisch aktiv wie das Ausgangsmaterial; durch Erhitzen mit Natriumäthylat ist sie zerlegbar, doch findet dabei Inaktivierung des Menthols statt[7]). Menthol-α-naphthylurethan schmilzt bei 126°, α-l-Menthol-d-glucosid bei 159 bis 160°[8]).

Weitere Derivate, durch die sich Menthol leicht charakterisieren läßt, sind das durch Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid

---

[1]) Berl. Berichte **29** (1896), 314.
[2]) Ebenda **24** (1891), 3374.
[3]) Brunel, Compt. rend. **150** (1910), 1528.
[4]) Pickard u. Littlebury, Journ. chem. Soc. **101** (1912), 109.
[5]) Berl. Berichte **31** (1898), 364.
[6]) l'Union Pharm. Nach Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. **46** (1908), 272.
[7]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 29.
[8]) E. Fischer u. Bergmann, Berl. Berichte **50** (1917), 711.

entstehende Menthylbenzoat, das im Wasserdampfstrome schwer flüchtig ist und bei 54,5° schmilzt[1]), der Oxalsäuredimenthylester vom Smp. 67 bis 68°, der Bernsteinsäuredimenthylester, Smp. 62°, der Phthalsäuremonomenthylester vom Smp. 110° und der Phthalsäuredimenthylester vom Smp. 133°.

Ein Gemisch von Menthol und Menthon kann in der Weise getrennt werden, daß man letzteres oximiert und das gebildete Menthonoxim durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure aus der ätherischen Lösung entfernt[2]).

Die quantitative Bestimmung des Menthols geschieht durch Acetylierung.

Zur Prüfung von Menthol auf etwaigen Ölgehalt ist es ratsam, es zwischen Schreibpapier zu pressen und nicht, wie gewöhnlich empfohlen wird, zwischen Filtrierpapier, denn auf letzterem heben sich event. Ölflecke weniger deutlich ab.

Als Verfälschungsmittel sind im Menthol α-Bromcampher[3]) und Acetanilid[4]) festgestellt worden.

Isomere Menthole.

Über die Lage der Isopropyl- und Hydroxylgruppe bei den stereoisomeren Mentholen gehen die Meinungen noch auseinander. Vavon[5]) vertritt die Ansicht, daß diese Gruppen beim Menthol in trans-Stellung, beim Neomenthol in cis-Stellung zu einander stehen. Zeitschel und Schmidt[6]) hingegen nehmen in der Formel des Menthols die räumlich entferntere Lage der Hydroxylgruppen und tertiären H-Atome und in der Formel des Neomenthols die nähere Lage an.

1. Inaktives Menthol (identisch mit β-Thymomenthol von Brunel[7])) ist die racemische Form des l-Menthols und läßt sich mit Hilfe der Brucin- und Cinchoninsalze des sauren Phthalats in l- und d-Menthol zerlegen[8]). dl-Menthol schmilzt bei 34°,

---

[1]) Beckmann, Liebigs Annalen **262** (1891), 31; Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 16.

[2]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 17.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 140.

[4]) Ebenda Oktober **1913**, 81.

[5]) Bull. Soc. chim. IV. **39** (1926), 666; Chem. Zentralbl. **1926**, II. 198.

[6]) Berl. Berichte **59** (1926), 2298.

[7]) Compt. rend. **140** (1905), 252.

[8]) Pickard u. Littlebury, Journ. chem. Soc. **101** (1912), 109.

sein Phenylurethan bei 104°. Sdp. 216° (760 mm); $d_{15°}^{15°}$ 0,904; $n_{D20°}$ 1,46150[1]).

Zur technischen Herstellung von inaktivem Menthol erhitzt die Rheinische Kampferfabrik[2]) Thymol in Gegenwart von Nickel, Kobalt, Platin oder Palladium als Katalysator mit Wasserstoff unter Druck, wonach sich aus dem Gemisch von dl-Menthol und einem Isomeren beim Erkalten das erstere abscheidet. Das Isomere wird durch Dehydrierung mit Kupfer- oder Nickeloxyd in Menthon übergeführt. Das Menthon wird alsdann für sich allein oder unter Zusatz von neuen Mengen Thymol der katalytischen Hydrierung unterworfen.

Das flüssige Menthol kann man auch dadurch in inaktives Menthol vom Smp. 34° umwandeln, daß man es mit Mentholnatrium oder Mentholkalium auf Temperaturen über 100°, zweckmäßig 200 bis 300°, erhitzt.

Auf ganz ähnliche Weise stellen Howard and Sons und Blagden[3]) aus Thymol oder Piperiton (Δ^1-Menthenon-3) oder Menthon durch katalytische Reduktion mit Hilfe eines Nickelkatalysators dl-Menthol dar.

2. d-Neomenthol, ein Reduktionsprodukt des Thymols, kommt in geringer Menge im japanischen Pfefferminzöl vor und entsteht durch Erhitzen von l-Menthon mit Isopropylalkohol und Aluminium-isopropylat, wobei ein Austausch der Oxydationsstufen stattfindet[4]). Eigenschaften: Flüssig, Sdp. 98° (16 mm), d 0,90, $[\alpha]_D$ + 19,69°[5]). — Sdp. 212° (760 mm), $d_{15°}^{15°}$ 0,903, α_D + 17,7°[4]). Smp. des Phenylurethans 108°[4]).

3. l-Neomenthol wurde ebenfalls bei der Reduktion des Thymols erhalten. Flüssig; Sdp. 105° (21 mm); $d_{4°}^{20°}$ 0,8995; $n_{D20°}$ 1,46031; $[\alpha]_{D18°}$ — 19,62°[5]).

4. dl-Neomenthol ist die Racemform der beiden aktiven Neomenthole. Es ist identisch mit dem Menthol, das Beckmann durch Hydrolyse des l-Menthylphenylurethans mit Natriumäthylat bei 150° erhalten hatte. Smp. 51°; Sdp. 212° (760 mm); $d_{15°}^{15°}$ 0,903; n_D 1,46040[4]). Das Phenylurethan schmilzt bei 114°, das saure Succinat bei 67 bis 68°, das saure Phthalat bei 175 bis 177°[5]).

---

[1]) Zeitschel u. Schmidt, loc. cit.

[2]) Engl. Pat. 189450; Chem. Zentralbl. 1923, II. 746. — Franz. Pat. 558979; Chem. Zentralbl. 1923, IV. 880. — Engl. Pat. 231827; Chem. Zentralbl. 1927, I. 359.

[3]) Engl. Pat. 213991; Chem. Zentralbl. 1925, I. 1369. — Engl. Pat. 238314; Chem. Zentralbl. 1927, I. 359.

[4]) Zeitschel u. Schmidt, loc. cit.

[5]) Pickard u. Littlebury, loc. cit.

5. Isomenthol. Es entsteht in geringer Menge bei der Reduktion des l-Menthons mit Natrium in Äther, oder durch Behandeln von d-Isomenthylamin mit salpetriger Säure. Smp. 83°; $[\alpha]_D + 25{,}6°$[1]).

Read, Robertson und Cook[2]) gewannen dl-Isomenthol (Smp. 53,5°; saures Phthalat, Smp. 107 bis 108°) durch Behandeln von dl-Isomenthylamin-hydrochlorid mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung bei 70°.

b) Bicyclische Alkohole.

Sabinol.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

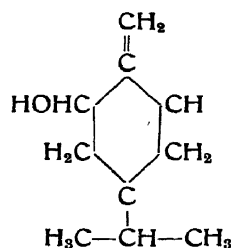
Sabinol ist im Sadebaumöl teils frei, teils als Acetat enthalten; wahrscheinlich kommt es auch im Cypressenöl vor.

Die Eigenschaften des aus Sadebaumöl isolierten Sabinols sind: Sdp. 210 bis 213°, 105 bis 107° (20 mm)[3]); Semmler[4]) gibt an: $d_{20°}$ 0,9432, n_D 1,488. — Sdp. 95° (9 mm); $d_{15°}$ 0,9480; $\alpha_D + 7° 27'$; $n_{D20°}$ 1,48905; löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols[5]). Paolini und Rebora[6]) fanden für Sabinol, das sie über das saure Phthalat (Smp. 94 bis 95°) gereinigt und durch Verseifung wiedergewonnen hatten, folgende Eigenschaften: Sdp. 208°, $d_{15°}$ 0,9518, $[\alpha]_D + 7° 56'$, $n_{D18°}$ 1,4895.

CH_2
‖
C
HOHC CH
H_2C CH_2
C
|
$H_3C—CH—CH_3$

Durch Oxydation mit Permanganat in verdünnter Lösung bildet sich Sabinolglycerin (Smp. 152 bis 153°), aus dem bei weiterer Oxydation α-Tanacetogendicarbonsäure entsteht (Smp. 140°). Diese Reaktion kann zum Nachweis des Sabinols dienen.

Bei der Reduktion von Sabinol durch freien Wasserstoff bei Gegenwart von Chlorpalladium erhielt Wallach[7]) neben

---

[1]) Beckmann, Berl. Berichte **42** (1909), 846.

[2]) Journ. chem. Soc. **1927**, 212.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 40.

[4]) Berl. Berichte **33** (1900), 1459.

[5]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[6]) Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma (5) **25** (1916), II. 377; Chem. Zentralbl. **1917**, I. 752.

[7]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**, 321.

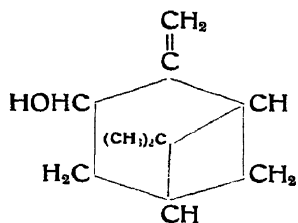
Kohlenwasserstoff einen linksdrehenden, sekundären Alkohol, der bei vorsichtiger Oxydation wesentlich l-Thujon lieferte. Henderson und Robertson[1]) bekamen bei der Behandlung von Sabinol mit Wasserstoff in Gegenwart von aktivem Nickel bei 170 bis 175° Thujan (Sdp. 157 bis 160°) und einen zweiten gesättigten Kohlenwasserstoff (Sdp. 161 bis 163°), der wahrscheinlich mit dem von Wallach erhaltenen identisch ist. Bei Anwendung von kolloidalem Palladium entstand Dihydrosabinol = Thujylalkohol.

Sabinol-d-Glucosid schmilzt wasserfrei bei etwa 91°[2]).

Zum Nachweis von Sadebaumölvergiftungen benutzt Hämäläinen[3]) die Eigenschaft des Sabinols, im Organismus zum Teil an Glucuronsäure gepaart zu werden und im Harn als Sabinolglucuronsäure zu erscheinen. Diese Säure liefert ein wohlcharakterisiertes Strychninsalz, das mit zwei Molekülen Wasser kristallisiert und bei 196 bis 197° schmilzt.

Pinocarveol.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Dieser bicyclische Alkohol, dessen Konstitution vielleicht durch untenstehende Formel zum Ausdruck kommt, ist höchst wahrscheinlich im Nachlaufe des Öles von *Eucalyptus globulus* enthalten[4]). Künstlich kann er aus Pinylaminacetat oder -nitrat durch Umsetzung mit salpetriger Säure dargestellt werden[5]).

Für den aus Eucalyptusöl isolierten Alkohol gibt Wallach (loc. cit.) folgende Konstanten an: Sdp. 92° (12 mm), $d_{20°}$ 0,9745, $n_{D20°}$ 1,49630; für künstliches Pinocarveol: Sdp. 215 bis 218°, $d_{22°}$ 0,978, $n_{D22°}$ 1,49787.

Zum Nachweis eignet sich das Phenylurethan vom Smp. 82 bis 84° (ein kleiner Teil schmilzt bei 95°).

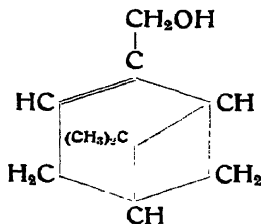
---

1) Journ. chem. Soc. **123** (1923), 1713.
2) Chem. Zentralbl. **1918**, I. 1926.
3) Biochem. Zeitschr. **41** (1912), 241; Chem. Zentralbl. **1912**, II. 555.
4) Wallach, Liebigs Annalen **346** (1906), 227.
5) Wallach, ebenda **277** (1893), 149.

Myrtenol.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Myrtenol, $C_{10}H_{16}O$, nennen v. Soden und Elze[1]) einen Alkohol, den sie, hauptsächlich als Essigester, im Myrtenöl gefunden haben. Er bildet einen bei 116° schmelzenden sauren Phthalester, aus dem man den Alkohol als farbloses Öl von Myrtengeruch wiedergewinnen kann. Die Konstanten sind: Sdp. 220 bis 221° (751 mm), 79,5 bis 80° (3,5 mm), $d_{15°}$ 0,985, $\alpha_D + 49°25'$.

Das Myrtenol (Sdp. 222 bis 224°; 102,5 [9 mm]; $d_{20°}$ 0,9763; $\alpha_D + 45°45'$; n_D 1,49668) ist von Semmler und Bartelt[2]) näher untersucht worden.

Mit Phosphorpentachlorid wurde ein Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ gewonnen, das bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium Pinen lieferte. Auf Grund dieser Tatsache stellten Semmler und Bartelt für Myrtenol die oben mitgeteilte Formel auf. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht der Aldehyd Myrtenal $C_{10}H_{14}O$ (Sdp. 87 bis 90° bei 10 mm; $d_{20°}$ 0,9876; n_D 1,50420), der durch ein bei etwa 230° schmelzendes Semicarbazon und ein Oxim vom Smp. 71 bis 72° gekennzeichnet ist. Myrtenol kann durch Überführung in die Phthalestersäure (Smp. 114 bis 115°) sowie durch Oxydation zu Myrtenal charakterisiert werden.

Myrtenal ist von Semmler und Zaar[3]) im falschen Campherholzöl, das mit dem Öl von *Hernandia peltata*[4]) identisch ist, aufgefunden worden. Das gereinigte Myrtenal hatte die Eigenschaften: Sdp. 89 bis 92° (11 mm), $d_{20°}$ 0,9859, $[\alpha]_D + 13,6°$, n_D 1,50618.

Borneol.

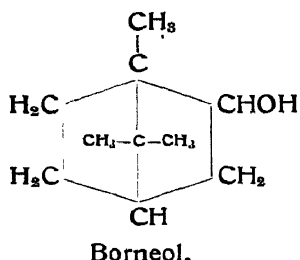
$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Borneol kommt frei in beiden optisch aktiven Modifikationen, verestert meist nur in der linksdrehenden vor. Der von *Dryobalanops camphora, D. longifolia* und *D. Becarii* stammende Borneo-Campher besteht aus d-Borneol, während der

[1]) Chem. Ztg. **29** (1905), 1031.
[2]) Berl. Berichte **40** (1907), 1363.
[3]) Ebenda **44** (1911), 815.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 54.

Ngai-Campher (oder *Ngai-fên*)[1]) von *Blumea balsamifera* ganz oder teilweise aus der linksdrehenden Modifikation besteht.

d-Borneol ist außerdem gefunden worden im Öl von *Callitris glauca,* im Siam-Cardamomenöl, Muskatnußöl, Weihrauchöl, Lavendelöl, Rosmarinöl und Spiköl.

l-Borneol im Nadelöl von *Abies concolor, A. magnifica,* im Terpentinöl von *A. canadensis,* im Öl der Nadeln und Zweige von *Pinus Lambertiana* und *P. palustris,* im Zapfenöl von *P. palustris,* im Nadelöl von *P. heterophylla,* im Yellow Pineöl, Thujaöl, Holzöl von *Chamaecyparis Lawsoniana,* Citronellöl, Öl von *Cymbopogon caesius,* canadischen Schlangenwurzelöl, Corianderöl, Baldrianöl, Kessowurzelöl, Mutterkrautöl und Öl von *Artemisia frigida.*

Borneol.

Auch wird über das Vorkommen des Borneols noch öfters berichtet, ohne daß die Drehungsrichtung angegeben ist. So findet es sich im Lärchennadelöl, Öl aus den Nadeln und Zapfen von *Picea rubens,* Cedernblätteröl, Chiosterpentinöl, Douglasfichtennadelöl, Terpentinöl von *Cedrus libanotica, Pinus brutia,* Nadelöl von *Pinus ponderosa* (?), *P. excelsa,* Öl von *Callitris verrucosa, C. intratropica, C. rhomboidea* (?), Nadelöl von *Libocedrus decurrens,* Ingweröl, Öl von *Piper camphoriferum, Aristolochia reticulata, Calycanthus floridus, C. occidentalis,* Campheröl, Zimtwurzel- und -blätteröl, Öl von *Persea pubescens* (?), Aburachanöl, Salbeiöl, Thymianöl, Öl von *Eupatorium capillifolium, Solidago odora,* Goldrutenöl, Schafgarbenöl, Edelschafgarbenöl und Öl von *Artemisia arborescens*[2]).

Verestert, und zwar als Acetat, kommt Borneol vor im Edeltannennadelöl, Edeltannenzapfenöl (?), Rottannennadelöl, Latschenkieferöl, deutschen und schwedischen Kiefernadelöl (?), Hemlocktannennadelöl, Öl aus den Nadeln und Zapfen von *Picea canadensis* und *P. rubens,* Öl aus den Nadeln und Zweigen

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 74; 1919, 149.

[2]) Auch in einem tierischen Produkt, dem Bibergeil oder Castoreum ist neuerdings l-Borneol aufgefunden worden. Bericht von Schimmel & Co. 1927, 135.

von *Larix americana,* Öl aus den Zweigspitzen von *Abies canadensis,* Schwarzfichtennadelöl, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Lärchennadelöl (?), Nadelöl von *Callitris glauca,* Corianderöl, Öl von *Satureja thymbra, Thymus capitatus,* Baldrianöl, Kessowurzelöl und Goldrutenöl, als Butyrat im Baldrianöl und als Isovalerianat im Baldrianöl und Kessowurzelöl.

Reines l-Borneol erhält man am bequemsten durch Verseifen des im sibirischen Fichtennadelöl enthaltenen Bornylacetats.

Künstlich läßt sich Borneol aus d- oder l-Campher durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung[1]) oder in indifferenten Lösungsmitteln[2]) erhalten; das so dargestellte Borneol ist jedoch niemals rein, sondern ein Gemisch von Borneol und Isoborneol, einem dem Borneol stereoisomeren Alkohol, und zwar bildet sich in alkoholischer Lösung weniger Isoborneol als bei Verwendung indifferenter Lösungsmittel; im letzteren Falle erhält man nebenher noch etwa 5 % Campherpinakon[3]). Aus dem Gemisch der beiden Borneole läßt sich aber dennoch reines Borneol abscheiden, wenn man es acetyliert oder benzoyliert und das sich beim Abkühlen ausscheidende kristallisierte Bornylacetat und -benzoat verseift. Auch aus dem Pinen (Terpentinöl) kann Borneol erhalten werden, entweder als Ester durch Erhitzen mit Säuren, z. B. Benzoesäure, Oxalsäure, Trichloressigsäure[4]) und anderen, oder durch Überführen in Bornylchlorid und weitere Umwandlung dieser Verbindung direkt in Borneol oder in Campher und Isoborneol (s. u. Camphen). β-Pinen kann durch ähnliche Behandlung zur Camphersynthese verwendet werden[5]).

Nach Haller[6]) entsteht Borneol, wenn man auf Pinen Tetrabrom-, Tetrajod- oder Tetrafluorphthalsäuren einwirken läßt und die gebildeten Dibornylester verseift.

Durch Behandeln von Terpentinöl mit Tetrachlorphthalsäure

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 225.
[2]) Beckmann, Berl. Berichte **21** (1888), Ref. 321.
[3]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 36.
[4]) Murayama u. Abe, Journ. pharm. Soc. of Japan **1923**, Nr. 498, S. 637. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **43** (1924), B. 33.
[5]) Austerweil, Chem. Ztg. **50** (1926), 5; Engl. Pat. 222141.
[6]) Chem. Zentralbl. **1923**, IV. 724.

erhält man den Dibornylester dieser Säure, aus dem man durch Verseifen isoborneolfreies Borneol gewinnt[1]).

Reines Borneol bildet, aus Ligroin kristallisiert, glänzende Blättchen oder Tafeln, die dem hexagonalen System angehören[2]). Es besitzt einen dem Campher etwas ähnlichen, an Ambra erinnernden Geruch; der Schmelzpunkt liegt bei 203 bis 204° (bei isoborneolhaltigen Präparaten bei 206 bis 208°), der Siedepunkt bei 212°. Wie Campher, so ist auch Borneol schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, aber nicht in dem Maße wie jener. Das spez. Gewicht des d-Borneols wird von Plowman[3]) zu 1,011, für l-Borneol zu 1,02 angegeben.

Das Drehungsvermögen des d-Borneols fand Beckmann[4]) zu + 37,44°; in Übereinstimmung damit stehen die Angaben von Haller[5]), welcher für den aus dem kristallisierten Acetat wiedergewonnenen Alkohol $[\alpha]_D + 37,63°$ ermittelte. Natürliches l-Borneol besitzt nach Beckmann $[\alpha]_D - 37,74°$[4]), nach Haller $[\alpha]_D - 37,77°$[5]); ein etwas höheres Drehungsvermögen, nämlich $[\alpha]_D - 39°35'$, wurde für das unter dem Namen *Ngai-fên* vorkommende l-Borneol beobachtet[6]). Meist ist das in den ätherischen Ölen enthaltene Borneol aber mehr oder weniger racemisiert. Die rechts- und die linksdrehende Modifikation des Borneols verhalten sich chemisch völlig gleich.

Borneol ist zwar ein gesättigter Alkohol, dennoch bildet er lose Additionsprodukte mit Brom und Halogenwasserstoff[7]), die sich aber nicht zur Charakterisierung eignen; andrerseits können durch Einwirkung von Halogenwasserstoff, besser von Halogenphosphor, auch die entsprechenden Bornylhalogenide erhalten werden, die man jedoch zweckmäßiger aus Pinen gewinnt. Als sekundärer Alkohol geht Borneol bei der Oxydation zunächst in das zugehörige Keton $C_{10}H_{16}O$, Campher, über; ein Drehungswechsel findet dabei nicht statt. Werden die Dämpfe von Borneol

---

[1]) D. R. P. Anm. F. 47011, ausgelegt am 12. I. 1922.

[2]) Traube, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 3.

[3]) Pharmaceutical Journal **33** (1874), 711.

[4]) Liebigs Annalen **250** (1889), 353; Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 33.

[5]) Compt. rend. **109** (1889), 30; s. auch Haller, Compt. rend. **112** (1891), 143, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf das Rotationsvermögen.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1895**, 74.

[7]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 226.

über auf 250 bis 300° erhitztes Kupferoxyd geleitet, so bildet sich Campher. Bei 300° verläuft die Reaktion quantitativ. Erhitzt man stärker, so wird die Ausbeute kleiner, und schließlich bildet sich bei 420 bis 430° ein Gemisch von Terpenkohlenwasserstoffen. Bei Verwendung von stark wirkenden oder sauren Oxydationsmitteln können auch Oxydationsprodukte des Camphers, wie Camphersäure usw., oder Oxydationsprodukte des Camphens auftreten. Gegen wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink und verdünnte Schwefelsäure, ist Borneol sehr beständig[1]), es unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem ihm isomeren Isoborneol; führt man es durch Phosphorpentachlorid in Bornylchlorid, das sich nicht unzersetzt umkristallisieren läßt, über und entzieht diesem durch Kochen mit Anilin Salzsäure, so entsteht Camphen. Bornylchlorid läßt sich in guter Ausbeute gewinnen durch Behandeln pinenhaltiger Öle mit Thionyl- oder Sulfurylchlorid und einer organischen Säure[2]).

Aus Borneol sind zahlreiche Äther und Ester dargestellt, die zum Teil kristallisieren und zur Charakterisierung verwertet werden können. Das Formiat, Acetat, Valerianat und Benzoat sind im Abschnitt „Ester" beschrieben.

Nach L. Schmidt[3]) erhält man Bornyl- und Isobornylester organischer Säuren in guter Ausbeute und ohne Nebenprodukte, wenn man diese Säuren mit Pinen oder pinenhaltigen Ölen unter Zusatz von Bortrioxyd erhitzt.

Durch Erhitzen von Borneol mit Kali auf 250 bis 280° erreichte Guerbet[4]) eine fast vollständige direkte Überführung in Camphol- und Isocampholsäure.

Zum Nachweis des Borneols in ätherischen Ölen benutzt man die bei ca. 205 bis 215° siedende Fraktion, aus der sich das Borneol häufig schon beim Abkühlen ausscheidet.

Zur Charakterisierung dient das durch Einwirkung von Carbanil entstehende Bornylphenylurethan, das bei 138 bis 139° schmilzt[5]) und in demselben Sinne optisch aktiv ist wie das Borneol, aus dem es dargestellt wurde; ferner sind das bei 29°

---

[1]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 8.

[2]) D. R. P. 397314; Chem. Zentralbl. 1924, II. 1134.

[3]) D. R. P. 401870 und 406768; Chem. Zentralbl. 1925, I. 229 u. 1908.

[4]) Compt. rend. 147 (1908), 70; 148 (1909), 98.

[5]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 5. — Das Phenylurethan des Isoborneols hat denselben Schmelzpunkt!

schmelzende Acetat sowie die durch Vereinigung von Borneol mit Chloral und Bromal entstehenden Additionsprodukte, von denen das des Chlorals bei 55 bis 56°[1]), das des Bromals bei 105 bis 106°[2]) schmilzt, zum Nachweis des Borneols zu benutzen. Das l-Borneol-α-naphthylurethan schmilzt bei 132°. d-Borneol-d-Glucosid bildet Nadeln vom Smp. 134 bis 136°; l-Borneol-d-Glucosid schmilzt bei 138 bis 141°. Schließlich kann man auch Borneol durch Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung in Campher überführen und diesen durch sein Oxim, Smp. 118 bis 119°, identifizieren.

Hin und wieder kommt man in die Lage, ein Gemisch von Borneol und Campher trennen zu müssen. In diesem Falle führt man nach einem von Haller[3]) angegebenen Verfahren durch Erwärmen des Gemisches mit Bernsteinsäureanhydrid das Borneol in den sauren Bernsteinsäureester über, dessen Natriumsalz in Wasser löslich ist und somit leicht vom Campher getrennt werden kann; an Stelle von Bernsteinsäureanhydrid läßt sich auch Phthalsäureanhydrid verwenden. Wie ein Versuch gezeigt hat, reagiert Borneol auch schon in Benzollösung mit Phthalsäureanhydrid. Bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad waren 70 % in Reaktion getreten. Die beim Erhitzen mit Benzoesäure- oder Stearinsäureanhydrid entstehenden Ester des Borneols sind schwer flüchtig und können durch Destillation mit Wasserdampf von Campher befreit werden. Man kann aber auch den Campher in sein Oxim überführen und dieses dem Gemisch durch Schütteln mit etwa 25%iger Schwefelsäure entziehen.

Zur quantitativen Borneolbestimmung kann man die — möglichst konzentrierte — Lösung des Gemisches in einem geeigneten Lösungsmittel (Xylol) acetylieren und durch Feststellung der Esterzahl den Alkoholgehalt ermitteln.

Ist Isoborneol zugegen, so kann man dieses durch Erhitzen mit Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid oder Stearinsäure in Camphen überführen und das Borneol aus dem gebildeten Ester regenerieren. Ferner wird durch 1/4- bis 1/2stündiges Erhitzen mit einer Mischung von 20 % Schwefelsäure und 80 % Methyl-

---

[1]) Haller, Compt. rend. 112 (1891), 145.

[2]) Minguin, Compt. rend. 116 (1893), 889; Bertram u. Walbaum geben loc. cit. 98 bis 99° an.

[3]) Compt. rend. 108 (1889), 1308.

alkohol nur das Isoborneol[1]) in den Methyläther übergeführt. Zur Unterscheidung vom Isoborneol ist auch das von Tschugaeff angegebene Verhalten der beiden Alkohole gegen Salpetersäure sehr geeignet[2]). Borneol entwickelt mit konzentrierter, reiner Salpetersäure rote Dämpfe, während reines Isoborneol diese nicht gibt. Henderson und Heilbron[3]) empfehlen zur Unterscheidung des Borneols vom Isoborneol die Darstellung der p-Nitrobenzoate dieser Alkohole. Das Bornyl-p-nitrobenzoat schmilzt bei 137°, das Isobornyl-p-nitrobenzoat bei 129°. Von Oxydationsmitteln wird Borneol leichter angegriffen. Zu beachten ist auch, daß die Borneolderivate durchweg schwerer löslich sind als die Isoborneolderivate.

Durch Behandlung von Camphenhydrochlorid mit Kalkmilch stellte Aschan[4]) ein neues, **Camphenhydrat** genanntes Borneol dar, das aus einer harten, weißen Kristallmasse besteht, die bei 142° schmilzt und bei 205° siedet. Smp. von sublimierter Substanz 150 bis 151°.

Ebenso wie Camphenchlorhydrat setzen sich auch Bornyl- und Isobornylchlorid mit Kalkmilch um. Während sich jedoch aus Bornylchlorid fast in quantitativer Ausbeute Camphenhydrat bildet, liefert Isobornylchlorid fast nur Camphen neben wenig Camphenhydrat. Da das Verhalten des Camphenchlorhydrats in der Mitte liegt, so nimmt Aschan[5]) an, daß es ein Gemenge zweier Chlorhydrate, des α- und β-Camphenchlorhydrats, darstellt, von denen die α-Verbindung bei der Behandlung mit schwachen Alkalien Camphenhydrat und die β-Verbindung Camphen liefert.

Die Isomerieverhältnisse des Methylcamphenilols und Camphenhydrats sind von Aschan[6]) klargelegt worden; diese Alkohole sind in demselben Verhältnis geometrisch isomere Körper wie Borneol und Isoborneol.

Der Geruch des Camphenhydrats ist gleichzeitig schimmel- und mentholartig. Charakteristisch für den neuen Alkohol ist die Leichtigkeit, mit der er Wasser abspaltet, wobei Camphen zurückgebildet wird. Die Abspaltung erfolgt schon beim Schütteln mit warmen verdünnten Mineralsäuren, beim Kochen mit Eisessig und zuweilen schon bei der Destillation.

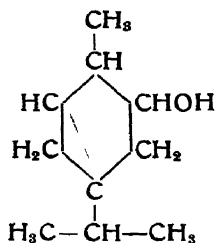
[1]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 8. — Hesse, Berl. Berichte 39 (1906), 1144.
[2]) Chem. Ztg. 26 (1902), 1224.
[3]) Proceed. chem. Soc. 29 (1913), 381.
[4]) Berl. Berichte 41 (1908), 1092.
[5]) Liebigs Annalen 383 (1911), 1.
[6]) Ebenda 410 (1915), 222.

Isoborneol.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Diesen bei der Reduktion von Campher neben Borneol entstehenden stereoisomeren Alkohol erhält man auch durch Hydratisierung von Camphen[1]). Der Schmelzpunkt liegt nach Bertram und Walbaum bei 212° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Der Siedepunkt läßt sich nicht bestimmen, da der Alkohol zu sublimieren beginnt, bevor sein Siedepunkt erreicht ist. $[\alpha]_D$ — 0° 26′ (15,12 %ige alkoholische Lösung). Das Phenylurethan schmilzt bei 138 bis 139° (es hat denselben Schmelzpunkt wie Borneolphenylurethan!) und bildet mit alkoholischem Kali Isoborneol zurück. Der Schmelzpunkt des Isoborneol-α-naphthylurethans liegt bei 129°. Das Isobornylchlorid läßt sich nicht unzersetzt umkristallisieren und besteht hauptsächlich aus β-Camphenchlorhydrat. r-Isoborneol-d-Glucosid schmilzt wasserfrei bei 143 bis 144,5°. Wie Semmler und Mayer[2]) gefunden haben, wird Camphen beim Kochen mit Ameisensäure am Rückflußkühler quantitativ in Isobornylformiat umgewandelt. Die Konstanten des Esters waren: Sdp. 91 bis 93° (11 mm), $d_{20°}$ 1,005, n_D 1,4726. Nach Wesson[3]) werden Isobornylester und Camphen gewonnen, indem man ein Gemisch aus einer Carbonsäure und Pinenhalogenhydrat mit Zink (nicht wesentlich mehr als 5 % des angewandten Pinenhalogenhydrats) erhitzt.

Thujylalkohol.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Der in ätherischen Ölen vorkommende Thujyl- oder Tanacetylalkohol ist, ebenso wie der durch Reduktion von Thujon[4]) erhaltene, ein Gemisch mehrerer stereoisomerer sekundärer Alkohole, die sich auch durch ihre physikalischen Konstanten unterscheiden.

[1]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 1.

[2]) Berl. Berichte 44 (1911), 2012.

[3]) Americ. Pat. 1372382; Chem. Zentralbl. 1921, II. 1063.

[4]) Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3344. — Wallach, Liebigs Annalen 272 (1893), 109.

Thujylalkohol ist enthalten im Wermutöl, und zwar teils frei, teils an Essigsäure, Isovaleriansäure und vielleicht auch an Palmitinsäure gebunden. Außerdem ist er in den Ölen von *Thuja plicata, Boronia thujona* (?) und *Artemisia arborescens* nachgewiesen worden.

Zur Reindarstellung kann man nach Paolini und Divizia[1]) die Phthalestersäuren benutzen. Sie fanden für den aus verschiedenen Ausgangsmaterialien auf diese Weise erhaltenen Thujylalkohol: Sdp. 206 bis 207°, d 0,9229 bis 0,923, $\alpha_D + 50,01°$ bis $+ 114,67°$, n_D 1,4625 bis 1,4758.

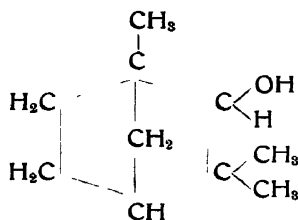
Tschugaeff und Fomin[2]) reinigten den sauren Phthalester über das Cinchoninsalz, aus dem dann der reine Alkohol isoliert wurde. d-Thujylalkohol hatte: $d_{4°}^{20°}$ 0,9187, $[\alpha]_D + 116,93°$. l-Thujylalkohol war fest, Smp. 28°, $[\alpha]_{D20°} - 9,12°$.

Um den Alkohol nachzuweisen, kann man ihn mit Chromsäure oxydieren und aus dem entstandenen Thujon das Oxim oder Semicarbazon darstellen.

Fenchylalkohol.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Fenchylalkohol, dem nach Semmler die untenstehende Formel zukommt, findet sich in dem Öl[3]), das man durch Wasserdampfdestillation aus Wurzelstümpfen gewinnt, die nach dem Abhauen des Stammes noch mehrere Jahre in dem Erdboden gesteckt haben, ferner in dem Öl, das aus dem harzreichen Kienholz von *Pinus palustris* (Yellow Pine Oil) erhalten wird.

CH_3 — C — H_2C — H_2C — CH_2 — CH — C<(OH)(H) — C<(CH_3)(CH_3)

Nach neueren Untersuchungen scheint der Alkohol auch in dem Öl von *Lavandula stoechas* vorhanden zu sein. Künstlich stellt man ihn dar durch Reduktion von Fenchon. Nach Barbier und Grignard[4]) entsteht Fenchylalkohol neben anderen Alkoholen durch Hydratisierung

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23** (1914), II. 226; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 607. — Paolini, Gazz. chim. ital. **42** (1912), I. 41; Chem. Zentralbl. **1912**, I. 1011.

[2]) Berl. Berichte **45** (1912), 1293.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 107.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. **5** (1909), 512, 519.

von französischem Terpentinöl. Diese Forscher nehmen an, daß er aus anwesendem β-Pinen gebildet wird.

Der durch Reduktion von aktivem Fenchon erhaltene aktive Fenchylalkohol zeigt ein dem Ausgangsmaterial entgegengesetztes Drehungsvermögen.

Wallach gibt für ihn folgende Eigenschaften an: Sdp. 201°, $d_{50°}$ 0,933, $[\alpha]_D$ — 10,35°[1]), Smp. 45°[2]). Bertram und Helle[3]) fanden: Smp. 45°, Sdp. 201 bis 202°, $[\alpha]_D$ — 10,9°.

Einen sehr reinen Fenchylalkohol vom Smp. 49° gewannen Nametkin und Seliwanoff[4]), indem sie rohen Fenchylalkohol mit Phthalsäure dehydratisierten und die nach dem Abdestillieren des entstandenen dl-Fenchens hinterbleibende Fraktion einer besonderen Behandlung mit Phthalsäureanhydrid unterwarfen. Ein Alkohol vom Smp. 45° ist nicht rein und enthält eine ölige Beimengung, wahrscheinlich eine stereoisomere Verbindung. Für optisch reinen l-Fenchylalkohol geben Pickard, Lewcock und Yates[5]) an: $[\alpha]_{D20°}$ — 15,5°.

Der aus dem Yellow Pine Öl isolierte dl-Fenchylalkohol besaß folgende Konstanten: Smp. 33 bis 35°, Sdp. 202 bis 203°, $[\alpha]_D$ ± 0°.

Ein von Wallach durch Mischen von d- und l-Fenchylalkohol erhaltenes inaktives Produkt zeigte denselben Schmelzpunkt.

Durch Reduktion von d-Fenchon ($[\alpha]_{D20°}$ + 62,62°; $d_{4°}^{20°}$ 0,9460) mit Natrium in alkoholischer Lösung erhielten Kenyon und Priston[6]) ein Gemisch von α- und β-Fenchylalkohol im Verhältnis 9:1. Aus dem Gemisch wurde über das saure Phthalat reiner α-Fenchylalkohol (Sdp. 94° [20 mm]; Smp. 47°; $[\alpha]_{5461}$ — 15,04°) und über das p-Nitrobenzoat reiner β-Fenchylalkohol (Sdp. 91° [18 mm]; Smp. 3 bis 4°; $[\alpha]_{5461}$ — 27,97°) gewonnen. Bei der Oxydation mit Chromsäure gaben die beiden Alkohole ein mit dem Ausgangsmaterial identisches d-Fenchon. Wenn auch die Alkohole dieselbe Drehungsrichtung aufwiesen, so zeigten ihre Derivate doch optische Eigenschaften von entgegengesetztem Charakter: Die Überführung des α-Fenchylalkohols in neutrale Ester ergab beträchtlich stärker linksdrehende, die Umwandlung des β-Fenchylalkohols in neutrale Ester bedeutend weniger linksdrehende Verbindungen. Beim Fenchyl-p-nitrobenzoat wurde die Drehung der β-Verbindung sogar positiv (α_D + 13,5°); α-Fenchyl-p-nitrobenzoat hatte α_D — 23,2°.

---

[1]) Liebigs Annalen **263** (1891), 145.
[2]) Ebenda **284** (1895), 331.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 295
[4]) Ebenda **106** (1923), 25.
[5]) Proceed. chem. Soc. **29** (1913), 127.
[6]) Journ. chem. Soc. **127** (1925), 1472.

Durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat[1]) werden aus dl-Fenchylalkohol erhalten: l-α-Fenchen, d-β-Fenchen, Isofenchylen und Cyclofenchen.

Zum Nachweis des aktiven Fenchylalkohols benutzt man die bei 145 bis 145,5° schmelzende Fenchylphthalestersäure und das Phenylurethan vom Smp. 82 bis 82,5°. l-Fenchylalkohol-d-glucosid schmilzt wasserfrei bei 130 bis 132°[2]). Von den inaktiven Derivaten schmilzt die Phthalestersäure niedriger (bei 143°) und das Phenylurethan höher (bei 88° ungefähr) als die entsprechenden aktiven Derivate. Das Oxalat der optisch aktiven Formen schmilzt bei 92 bis 93,5°, das des inaktiven Fenchons bei 100,5 bis 101,5°[3]). Auch die Oxydation zu Fenchon und die Charakterisierung dieses Ketons läßt sich zur Identifizierung benutzen.

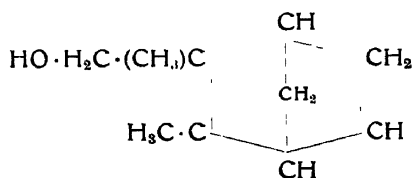
Der Isovaleriansäureester des Fenchylalkohols ist unter dem Namen Fenchyval im Handel. Den Fenchylester der p-Nitrobenzoesäure erhält man beim Erhitzen von 4 Teilen Fenchylalkohol und 5 Teilen p-Nitrobenzoylchlorid; er schmilzt bei 108 bis 109°.

c) Tricyclische Alkohole.

Teresantalol.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Der einzige bisher bekannte tricyclische Terpenalkohol, das Teresantalol, der von Semmler und Bartelt[4]) durch Reduktion des Methylesters der Teresantalsäure dargestellt worden war und wahrscheinlich die nebenstehende Konstitution besitzt, ist von Schimmel & Co.[5]) im ostindischen Sandelholzöl aufgefunden worden. Sdp. 95 bis 98°; Smp. 113°; $[\alpha]_D + 11° 58'$[4]).

```
                              CH
HO·H₂C·(CH₃)C                 |  ‾‾‾        CH₂
              |               |
              |              CH₂              |
      H₃C·C  |________       |       ________CH
                       ‾‾‾‾‾‾|‾‾‾‾‾‾
                             CH
```

[1]) Qvist, Liebigs Annalen 417 (1918), 278.

[2]) Literatur siehe S. 416.

[3]) Qvist, loc. cit.

[4]) Berl. Berichte 40 (1907), 3103.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 106; April 1911, 105.

d) Alkohole unbekannter Konstitution.

Olibanol.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Nach Fromm und Klein[1]) gibt es verschiedene Olibanole.

α-Olibanol findet sich im Weihrauchöl; Sdp. 117 bis 119° (22 mm), 210 bis 211° (gewöhnlicher Druck); $d_{18°}$ 0,9504. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert es keine Pinononsäure. Durch Reduktion von α-Olibanol mit Natrium und Alkohol entsteht ein Dihydro-Olibanol, $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 100 bis 102° bei 25 mm).

β-Olibanol ist von Fromm und Autin[2]) ebenfalls aus Weihrauchöl gewonnen worden. Es entsteht beim Erhitzen von α-Olibanol über den Siedepunkt durch Umlagerung. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Pinononsäure. Beim Versuch, β-Olibanol zu reduzieren, wurde neben harzigen Produkten nur das unveränderte Ausgangsmaterial gewonnen.

γ-Olibanol wurde aus einem anderen terpenhaltigen Olibanumöl, das im Vakuum destilliert wurde, erhalten[2]). Sdp. 114 bis 116° (15 mm), $d_{18°}$ 0,9502. Die Substanz, die sich nicht wie α-Olibanol reduzieren und in die β-Verbindung durch Erhitzen überführen ließ, gab bei der Oxydation eine flüssige Säure und reagierte nicht mit Semicarbazid.

D. Sesquiterpenalkohole.

Entsprechend den aliphatischen und cyclischen Sesquiterpenen unterscheidet man auch Sesquiterpenalkohole mit offener Kette und solche mit ringartiger Bindung. Wie unter den aliphatischen Terpenverbindungen hauptsächlich die Träger blumenartiger Gerüche zu finden sind, so zeichnen sich die aliphatischen Sesquiterpenalkohole Farnesol und Nerolidol, im Gegensatz zu

---

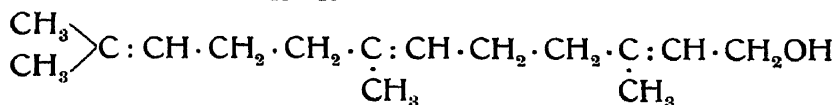
[1]) Liebigs Annalen 425 (1921), 213.
[2]) Ebenda 401 (1913), 253.

den cyclischen, die mehr holzartig riechen, durch einen zwar schwachen, aber angenehmen, balsamischen, blumenartigen Geruch aus, der besonders in der Verdünnung hervortritt und lange anhaftet.

a) Aliphatische Sesquiterpenalkohole.

Farnesol.

$C_{15}H_{26}O$. Mol.-Gew. 222.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{\underset{|}{C}}:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{\underset{|}{C}}:CH\cdot CH_2OH$$

Wie das Formelbild zeigt, ist das Farnesol als der dem Geraniol entsprechende Alkohol der Sesquiterpenreihe anzusehen. Er ist teils frei, teils als Ester enthalten im Ceylon-Citronellöl, Palmarosaöl, Maiblumenöl[1]), Java-Canangaöl, Resedablütenöl[1]), Rosenöl, Akazienblütenöl[1]), Perubalsamöl, Tolubalsamöl, Öl von *Robinia pseudacacia,* Neroliöl, Lindenblütenöl, Moschuskörneröl und Syringenblütenöl[1]).

Eigenschaften. Sdp. 160° (10 mm); $d_{18°}$ 0,885; $\alpha_D \pm 0°$; n_D 1,48809[1]). — Sdp. 160° (10 mm); $d_{18°}$ 0,885; n_D 1,488[2]). — Sdp. 149° (4 mm); $d_{15°}$ 0,894; $\alpha_D + 0°$[3]). — Sdp. 140 bis 141° (3 bis 4 mm); $d_{15°}$ 0,8934; $\alpha_D + 0°$; $n_{D20°}$ 1,48991[4]). — Für Farnesol, das aus rac. Nerolidol dargestellt war, fand Ruzicka[5]) $d\frac{20°}{4°}$ 0,8908, $n_{D20°}$ 1,4890 und für das aus d-Nerolidol gewonnene $d\frac{18°}{4°}$ 0,8954, $n_{D18°}$ 1,4924.

Die Konstitution des Farnesols wurde von M. Kerschbaum[6]) aufgeklärt[7]). Durch Wasserabspaltung entsteht Farnesen. Bei der Oxydation mit Chromsäure bildet sich der Aldehyd Farnesal (Semicarbazon, Smp. 133 bis 135°). Über das Oxim und das

---

[1]) Kerschbaum, Berl. Berichte 46 (1913), 1732.
[2]) Haarmann u. Reimer, D.R.P. 149603; Chem. Zentralbl. 1904, I. 975.
[3]) v. Soden u. Treff, Berl. Berichte 37 (1908), 1095.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 71.
[5]) Helvet. chim. acta 6 (1923), 492.
[6]) loc. cit.
[7]) Über abweichende Ansichten über die Konstitution des Farnesols vgl. Verley, Bull. Soc. chim. IV. 35 (1924), 606.

entsprechende Nitrit gelangt man zur Farnesensäure. Bei der Verseifung des Farnesennitrits entsteht neben Farnesensäure und Essigsäure in einer Ausbeute von 50% das Keton Dihydropseudojonon.

Den weiteren Beweis für die Richtigkeit der Konstitutionsformel haben C. Harries und R. Haarmann[1]) durch den Abbau des Farnesols und die dabei erhaltenen Spaltprodukte erbracht.

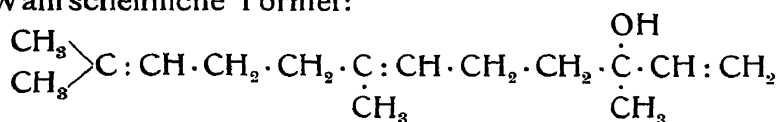
Betreffs der stereochemischen Verhältnisse des Farnesols, die 4 Raumisomere möglich erscheinen lassen, weist Ruzicka darauf hin, daß zwischen den einzelnen Farnesolpräparaten aus Moschuskörneröl, Orangenblütenöl, Ceylon-Citronellöl, Java-Canangaöl, dl-Nerolidol und d-Nerolidol merkliche Unterschiede bestehen. Demnach ist es wahrscheinlich, daß die Farnesole verschiedener Herkunft auch aus verschiedenen stereoisomeren Modifikationen oder Mischungen solcher bestehen. Welche Formen in den einzelnen Präparaten enthalten sind, kann vorläufig noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Feste Derivate des Farnesols sind bis jetzt noch nicht erhalten worden. Über die Synthese des Farnesols siehe unter Nerolidol.

Nerolidol.

$C_{15}H_{26}O$. Mol.-Gew. 222.

Wahrscheinliche Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\dot{C}H_3}{C}:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{\dot{C}H_3}{\dot{C}}}\cdot CH:CH_2$$

Man kann sich nach Ruzicka[2]) das Nerolidol als durch Anlagerung eines Isoprenrestes an Linalool entstanden denken.

Nerolidol ist in den hochsiedenden Anteilen des Orangenblütenöls[3]) und im Perubalsamöl[4]) aufgefunden worden. Sdp. 276 bis 277°, 128 bis 129° (6 mm); d 0,880; $\alpha_D + 13°32'$[2]). — Sdp. 125 bis 127° (4 bis 5 mm); $d_{15°}$ 0,8801; $\alpha_D + 12°48'$; $n_{D20°}$ 1,48023[4]). — Ruzicka fand für reines Nerolidol aus Perubalsam: Sdp. 96

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 1737.

[2]) Helvet. chim. acta **6** (1923), 483, 492.

[3]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. **66** (1902), 504.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 75.

bis 98° (0,2 mm), $d_{23°}$ 0,878, α_D + 13° 36′, $n_{D22°}$ 1,4786[1]. — Phenylurethan, Smp. 37 bis 38°[2]. Das Thomssche Peruviol[3] ist ein nicht ganz reines Nerolidol gewesen.

Bei der Oxydation des Nerolidols mit Chromsäure erhielt Ruzicka Farnesal (Semicarbazon, Smp. 134°). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in einer Kohlensäureatmosphäre wird Nerolidol in Farnesol[4] umgelagert, daneben entsteht Farnesen.

Eine Totalsynthese des rac. Nerolidols und Farnesols hat Ruzicka[5] ausgeführt. Er kondensierte das aus Geranylchlorid und Acetessigester gewonnene α-β-Dihydropseudojonon mit Natriumamid und Acetylen und erhielt in fast quantitativer Ausbeute Homogeranyl-äthenylmethylcarbinol = Dehydro-dl-nerolidol (Sdp. 146 bis 147° bei 12 mm). Dieses Carbinol lieferte bei der Behandlung mit Natrium in feuchter Ätherlösung das Homogeranylvinyl-methylcarbinol = rac. Nerolidol.

Doremol. Dieser aliphatische Sesquiterpenalkohol[6] kommt als Acetat in den hochsiedenden Fraktionen des Ammoniacumöls vor. Der freie Alkohol siedete bei 145 bis 155° (12 mm); $d_{20°}$ 0,8723, α_D + 3° 30′, $n_{D20°}$ 1,47216. Durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff bildete sich zunächst Dihydrodoremol und sodann Tetrahydrodoremol.

Zahlreicher als die aliphatischen sind die cyclischen Sesquiterpenalkohole. Im Vergleich zu den Sesquiterpenen ist das Mengenverhältnis, in dem sie in den Ölen enthalten sind, kleiner; es gibt aber auch Öle, wie z. B. das ostindische Sandelholzöl, die fast gänzlich aus Sesquiterpenalkoholen bestehen. Viele von diesen, besonders die tertiären Verbindungen, zeichnen sich durch ein großes Kristallisationsvermögen aus, so daß sie sich manchmal in kristallisiertem Zustande freiwillig aus den Ölen abscheiden. Man bezeichnete solche Ausscheidungen früher mit

---

[1]) Helvet. chim. acta **6** (1923), 483, 492.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 75.

[3]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 274.

[4]) Vgl. auch M. Naef & Co. Schweiz. Pat. 105710; Chem. Zentralbl. **1926**, I. 1294.

[5]) Vgl. auch M. Naef & Co. Schweiz. Pat. 104335; Chem. Zentralbl. **1926**, I. 1293.

[6]) Semmler, Jonas u. Roenisch, Berl. Berichte **50** (1917), 1823.

dem allgemeinen Namen „Campher", worauf die noch jetzt zuweilen gebräuchliche Benennung einzelner dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

Für die kristallisierten Sesquiterpenalkohole ist der Schmelzpunkt eine charakteristische Konstante. Auch bietet ihre Abscheidung aus den Ölen nur selten Schwierigkeiten, da sie in den meisten Fällen durch Auskristallisieren geschieht. Zur Isolierung der flüssigen Sesquiterpenalkohole ist man dagegen ausschließlich auf die fraktionierte Destillation angewiesen, wobei sie unter gewöhnlichem Druck um etwa 300° übergehen.

Dem chemischen Verhalten nach unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Sesquiterpenalkohole, während man sie nach ihrer Konstitution in monocyclische, bicyclische und tricyclische einteilt. Hierzu kommen noch Verbindungen der Formel $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{22}O$, die zu den ersterwähnten jedenfalls in engster Beziehung stehen.

b) Monocyclische Sesquiterpenalkohole.

β-Elemol. Dieser in der Natur nicht vorkommende Sesquiterpenalkohol entsteht durch Umlagerung aus dem bicyclischen α-Elemol, das auf S. 495 beschrieben ist.

c) Bicyclische Sesquiterpenalkohole.

Betulol, $C_{15}H_{24}O$, findet sich in freiem Zustande und als Acetat im Birkenknospenöl. Der Alkohol kann über die Phthalestersäure abgeschieden und rein erhalten werden. Sdp. 284 bis 288° (743 mm); 138 bis 140° (4 mm); d_{15° 0,975; α_D — 35°; n_D etwa 1,50179[1]. — Sdp. 157 bis 158° (13 mm); d_{16° 0,977; α_D — 26° 30′; n_{D16° 1,5150[2]. Schimmel & Co.[3] fanden für gereinigtes Betulol: Sdp. 158° (7 mm), d_{15° 0,9777, α_D — 19° 46′, n_{D20° 1,51385.

Betulol läßt sich quantitativ verestern. Für das Acetat gibt Semmler an: Sdp. 158 bis 165° (10 mm), d_{20° 0,9854, α_D — 12°, n_{D20° 1,4962. v. Soden und Elze fanden: Sdp. 142 bis 144° (4 mm), d_{15° 0,986.

---

[1] v. Soden u. Elze, Berl. Berichte 38 (1905), 1636.

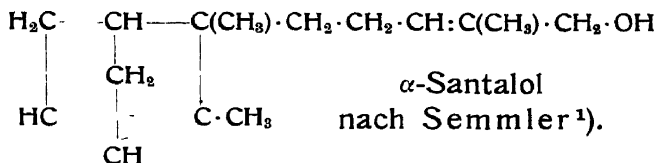
[2] Semmler, Jonas u. Richter, Berl. Berichte 51 (1918), 417.

[3] Bericht von Schimmel & Co. 1918, 8.

Bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff in absolut-ätherischer Lösung liefert Betulol gesättigtes Tetrahydrobetulol, $C_{15}H_{28}O$: Sdp. 153 bis 158° (14 mm), d_{18° 0,9415, α_D — 6° 48', n_{D18° 1,4908. Betulol läßt sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Petroläther leicht in Betulylchlorid überführen, eine Flüssigkeit vom Sdp. 160 bis 170° (11 mm); d_{21° 1,0145.

α- und β-Santalol.

$C_{15}H_{24}O$. Mol.-Gew. 220.

Im ostindischen Sandelholzöl (von *Santalum album)* findet sich als Hauptbestandteil ein Gemenge zweier primärer, ungesättigter Alkohole, die als α- und β-Santalol bezeichnet werden, und von denen dem ersteren jedenfalls eine tricyclische, dem zweiten eine bicyclische Struktur zukommt.

Quantitativ überwiegt die α-Verbindung. Auch im westaustralischen Sandelholzöl ist vielleicht Santalol enthalten. Für zwei Rohsantalole gibt Semmler[2]) folgende Konstanten an:

Sdp. 161 bis 168° (10 mm), d_{20° 0,973, α_D — 21°, n_D 1,50974, d_{16° 0,9762, α_D —18° 30', n_D 1,50974. — v. Soden[3]) hat als Grenzwerte aufgestellt: d_{15° 0,976 bis 0,978, α_D — 16° 30' bis — 20°. — Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an Santalol eigener Fabrikation folgende Werte beobachtet: d_{15° 0,973 bis 0,982, α_D — 14° bis — 24°, n_{D20° 1,504 bis 1,509, bei 20° löslich in 3 bis 4 Vol. 70%igen Alkohols.

Für die beiden Modifikationen des Santalols sind folgende Eigenschaften verzeichnet:

α-Santalol: Sdp. 300 bis 301° (760 mm), 162 bis 163° (13 mm), d_{0° 0,9854, α_D — 1,2°[4]). — Sdp. 301 bis 302° (752 mm), 155° (8 mm), d_{15° 0,977[5]).

---

[1]) Berl. Berichte **43** (1910), 1893.
[2]) Ebenda **40** (1907), 1132.
[3]) Pharm. Ztg. **54** (1909), 251.
[4]) Guerbet, Compt. rend. **130** (1900), 1326.
[5]) v. Soden, Arch. der Pharm. **238** (1900), 362.

β-Santalol: Sdp. 309 bis 310° (760 mm), 170 bis 171° (14 mm), $d_{0°}$ 0,9868, α_D — 56°[1]).

Optisch reines α- und β-Santalol haben Paolini und Divizia[2]) gewonnen, indem sie das Strychninsalz des sauren Santalylphthalats durch fraktionierte Kristallisation reinigten und dann verseiften. Auf diese Weise erhaltenes α-Santalol hatte: Sdp. 159° (10 mm), $d_{15°}$ 0,979, α_D + 1° 10′, $n_{D19°}$ 1,499. Für β-Santalol wurde gefunden: Sdp. 168 bis 169° (10 mm), $d_{15°}$ 0,9729, α_D — 42° 0′, $n_{D19°}$ 1,5092.

Hinsichtlich seines chemischen Verhaltens ist Santalol von verschiedenen Seiten eingehend untersucht, so daß eine große Anzahl von Derivaten bekannt ist. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht der Aldehyd Santalal, $C_{15}H_{22}O$, dessen Semicarbazon bei etwa 230° schmilzt[3]); Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung führt in der Hauptsache zu Tricycloeksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$, Smp. 71 bis 72°[4]).

Bei der Reduktion des tricyclischen α-Santalols mit Platin und Wasserstoff in Eisessig erhielten Semmler und Risse[5]) bicyclisches Tetrahydrosantalen (Sdp. 115 bis 116° bei 9 mm; $[\alpha]_D$ + 5° 36′; n_D 1,46908). Es ist also bei dieser Reduktion nicht nur die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt worden, sondern sogar eine Ringsprengung eingetreten.

Die Reduktion des bicyclischen β-Santalols führte nicht zu einem einheitlichen Produkt. Das Santalol war wahrscheinlich zum Teil in ein Gemisch von Tetrahydrosantalen mit wenig Hexahydrosantalen übergeführt worden, was darauf hindeutet, daß das bicyclische Santalol auch monocyclisches Santalol enthielt.

Über die Konstitution der Santalole hat Semmler[6]) eingehende Studien gemacht, deren Resultate kurz folgende sind: Das niedriger siedende α-Santalol ist dem höher siedenden β-Santalol gegenüber einfach ungesättigt tricyclisch, während letzteres zweifach ungesättigt bicyclisch ist. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab eine Säure $C_{12}H_{18}O_2$, die tricyclisch war, und die Oxydation mit Ozon den zugehörigen Aldehyd $C_{12}H_{18}O$; die Säure wurde Eksantalsäure, der Aldehyd Eksantalal genannt. Die Eksantalsäure ist ein Derivat der Teresantalsäure, also auch das α-Santalol ein Derivat der letzteren. Wenn aber das Santalen und das α-Santalol Derivate der Teresantal-

---

1) Guerbet, loc. cit.

2) Chem. Zentralbl. **1915**, I. 606.

3) Semmler u. Bode, Berl. Berichte **40** (1907), 1126. — Von Schimmel & Co. (Bericht **1921**, **44**) wurde bei verschiedenen Präparaten ein Smp. von 215 bis 219° beobachtet.

4) Semmler u. Bode, Berl. Berichte **40** (1907), 1133.

5) Ebenda **46** (1913), 2306.

6) Ebenda **43** (1910), 1898.

säure sind, die ihrerseits dem Campher-Typus angehört, so ist damit die Konstitution eines Teils der Sesquiterpene bezw. der Sesquiterpenalkohole erwiesen: ein Teil der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole leitet sich vom Campher-Typus ab.

Über die quantitative Bestimmung des Santalols siehe in dem späteren, die Prüfung der ätherischen Öl behandelnden Abschnitt unter „Chemische Prüfungsmethoden".

Santalcampher. Eine Santalcampher genannte Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$ ist aus dem Öl des südaustralischen Sandelholzes *(Santalum Preissianum)* abgeschieden worden; sie schmilzt bei 104 bis 105°[1]).

Maroniol. Jeancard und Satie[2]) isolierten aus Guyana-Sandelholzöl einen tertiären (?) Alkohol, Maroniol, mit den Konstanten: Sdp. 155 bis 159° (20 mm), $d_{28°}$ 1,0378, α — 6°, löslich in 1,6 Vol. 70 %igen und in 6,5 Vol. 60 %igen Alkohols.

Atractylol, $C_{15}H_{26}O$, scheidet sich aus dem aus den Wurzeln von *Atractylis ovata* erhaltenen Öle aus[3]). Smp. 59°; Sdp. 290 bis 292° (760 mm), 162° (15 mm); n_D 1,51029 bis 1,51101. Es ist optisch inaktiv, sein Geruch soll an Maiblumen erinnern. Eine Lösung in Chloroform färbt sich mit einigen Tropfen Schwefelsäure rotbraun, später tritt Violettfärbung ein. Es erfolgt leicht Wasserabspaltung unter Bildung von Atractylen.

Aus Atractylol gewann Takagi[4]) durch Reduktion mit Wasserstoff und Platin in Eisessig Dihydroatractylol ($C_{15}H_{28}O$; $[\alpha]_{D12°}$ + 14,9°).

Atractylol steht in naher Beziehung zu Machilol.

Machilol, $C_{15}H_{26}O$, ist ein bicyclischer, tertiärer Sesquiterpenalkohol, der von Takagi[4]) aus dem Öl vom Holz der Lauracee *Machilus Kusanoi* isoliert wurde. Smp. 79 bis 80°, Sdp. 160° (14 mm), $[\alpha]_{D25°}$ + 42,87°.

Durch Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz wurde Dihydromachilol, $C_{15}H_{28}O$, erhalten (Smp. 82 bis 83°; Sdp. 157 bis 158° [14 mm]; $[\alpha]_{D18°}$ + 16,43°). Oxydation des Machilols mit Kaliumpermanganat lieferte

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 49; Oktober **1891**, 34.

[2]) Perfum. Record **2** (1911), 79.

[3]) Gadamer u. Amenomiya, Arch der Pharm. **241** (1903), 22.

[4]) Journ. pharm. Soc. Japan **1921**, Nr. 473 (II. Mitteilung); Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 45.

Di(hydr)oxymachilol = Machilenglycerin, eine Verbindung, die sich als identisch mit α-Di(hydr)oxyatractylol erwies, das der Autor durch Oxydation von Atractylol mit Kaliumpermanganat darstellte. Atractylol und Machilol besitzen nach Takagi dasselbe Skelett und sind nur durch die Stellung der Doppelbindung und der Hydroxylgruppe voneinander verschieden.

Aus den Ergebnissen der Oxydation des Machilols mit Ozon und mit Permanganat in Acetonlösung sowie der Dehydrierung mit Schwefel schließt Takagi[1]), daß dem Sesquiterpenalkohol die Konstitution eines 1-Äthyliden-7-oxyisopropyl-dekahydronaphthalins zukommt.

Guajol, $C_{15}H_{26}O$. Dieser Sesquiterpenalkohol ist im Öl des Holzes von *Bulnesia Sarmienti* und in dem *„Kajoe garoe"*[2]) genannten Holze enthalten. Außerdem ist er nachgewiesen worden im Öl aus dem Holze von *Callitris glauca, C. intratropica, C. Macleyana,* im Ladanumöl (?) und im Bärwurzkrautöl (?). Guajol ist nach Semmler und Mayer[3]) ein bicyclischer Sesquiterpenalkohol mit einer Doppelbindung.

Seine Eigenschaften sind: Smp. 91°, Sdp. 288°, Sdp. 147 bis 149° (9 mm), $\alpha_{D20°}$ —29,8°, $d_{4°}^{20°}$ 0,9714, $n_{D20°}$ 1,5100, Mol.-Refr. 68,35, ber. /$^{=}$68,07. Blass[4]) gibt als kristallographisch-optische Eigenschaften an: trigonalpyramidal, a : c = 1 : 0,54959. Vollkommene prismatische Spaltbarkeit. Härte etwa 4. Sehr schwache positive Doppelbrechung.

Durch Hydrierung des Guajols in eisessigsaurer Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin erhielten Semmler und Risse[5]) Tetrahydroguajen. Sdp. 118 bis 119° (7 mm); d_{20} 0,8806; α_D + 10° 36′; n_D 1,47840.

Für Guajylmethyläther, durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Kaliumguajolat dargestellt, ermittelte Gandurin[6]) folgende Eigenschaften: Sdp. 141 bis 143° (9 mm), $d_{4°}^{0°}$ 0,9513, $d_{4°}^{25°}$ 0,9332, $[\alpha]_{D20°}$ — 31,81°, $n_{D18,5°}$ 1,48963.

---

[1]) Journ. pharm. Soc. Japan **1924**, Nr. 514, S. 1; Chem. Zentralbl. **1925**, I. 1715.

[2]) Eyken, Recueil des trav. chim. des P.-B. **25** (1906), 40, 44; Chem. Zentralbl. **1906**, I. 841.

[3]) Berl. Berichte **45** (1912), 1390.

[4]) Inaug. Dissert., Breslau **1910**; Chem. Zentralbl. **1910**, II. 871.

[5]) Berl. Berichte **46** (1913), 2305.

[6]) Ebenda **41** (1908), 4362.

Der Sesquiterpenalkohol aus dem *Kajoe garoe* besitzt etwas vom Guajol abweichende Eigenschaften. Die Wasserabspaltung erfolgt bei Guajol schwerer und führt zu blaugefärbtem Guajen.

Der früher Champacol[1]) genannte Körper ist mit Guajol identisch.

Über die Versuche zur Feststellung des dem Guajol bezw. Guajen zugrunde liegenden Skeletts siehe unter Guajen, S. 390.

Amyrole, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$, wurden in dem aus *Amyris*-Arten gewonnenen westindischen Sandelholzöl aufgefunden und bilden jedenfalls ein Gemisch zweier Verbindungen von obigen Formeln. Bei Veresterungsversuchen tritt leicht Wasserabspaltung ein.

Fusanole, $C_{15}H_{24}O$. Diese Alkohole sind bicyclische Verbindungen mit zwei doppelten Bindungen und Isomere des Santalols. Sie kommen im westaustralischen Sandelholzöl[2]) vor.

α-Fusanol: Sdp. 146 bis 149° (5 mm); $d_{15°}$ 0,9775; $[\alpha]_{D25°}$ + 5,7°; $n_{D25°}$ 1,5060.

β-Fusanol: Sdp. 153 bis 155° (5 mm); $d_{15°}$ 0,9753; $[\alpha]_{D25°}$ + 26°; $n_{D25°}$ 1,5100.

Die Fusanole lieferten Phenylurethane.

Elemol, $C_{15}H_{26}O$. α-Elemol ist nach Jansch und Fantl[3]) ein bicyclischer[4]), einfach ungesättigter, tertiärer Sesquiterpenalkohol. Er kommt in den hochsiedenden Fraktionen des Manila-Elemiöls vor. Die Konstanten sind: Smp. 46°, Sdp. 142 bis 143° (10 mm), $d_{21,3°}$ 0,94112, $\alpha_{D20,5°}$ — 2,73° (50 mm-Rohr), $n_{D21,3°}$ 1,49788, Mol.-Refr. 69,13. Beim Benzoylieren des α-Elemols und Verseifen des Benzoats ging der Alkohol in das isomere flüssige, zwei Doppelbindungen enthaltende β-Elemol über, das sich als identisch mit dem von Semmler und Liao[5]) gefundenen Elemol

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 279 (1894), 395.

[2]) Rao u. Sudborough, Journ. Ind. Inst. Science 5 (1923), 163; Chem. Zentralbl. 1924, I. 1282.

[3]) Berl. Berichte 56 (1923), 1363.

[4]) Anm. bei der Korrektur. Ruzicka u. Pfeiffer haben neuerdings (Helvet. chim. acta 9 [1926], 81) einwandfrei festgestellt, daß α-Elemol ein monocyclischer, tertiärer Alkohol ist.

[5]) Berl. Berichte 49 (1916), 794; 50 (1917), 1286.

erwies. Demzufolge war der von diesen Autoren aus dem Elemiöl über das Benzoat gewonnene monocyclische Sesquiterpenalkohol Elemol kein Naturprodukt, sondern ein sekundäres Produkt und erst beim Benzoylieren aus dem ursprünglich im Öl enthaltenen festen α-Elemol durch Umlagerung entstanden.

Die Konstanten des monocyclischen β-Elemols sind: Sdp. 152 bis 156° (17 mm), $d_{20°}$ 0,9411, $[\alpha]_D$ — 5°, n_D 1,5030, Mol.-Refr. 69,73. Mit Hilfe von Platin und Wasserstoff wurde es schnell zu Tetrahydroelemol, $C_{15}H_{30}O$, reduziert, aus dem durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln Tetrahydroelemen ($C_{15}H_{28}$) entsteht.

Eudesmol, $C_{15}H_{26}O$, ist in den Ölen von *Leptospermum flavescens* und *Araucaria Cookii* und im Öl mancher Eucalyptusarten aufgefunden worden. Nach Semmler und Tobias[1]) ist Eudesmol ein bicyclischer, ungesättigter Sesquiterpenalkohol mit den Konstanten: Smp. 78 bis 84°, Sdp. 156° (10 mm), $d_{20°}$ 0,9884, $[\alpha]_{D20°}$ + 31° 21′ (12 %ige Lösung in Chloroform), $n_{D20°}$ 1,516, Mol.-Refr. 67,85. Semmler und Mayer[2]) fanden Mol.-Refr. 67,99, Burke und Scalione[3]) 68,001. Die Reduktion des Eudesmols mit Wasserstoff und Platinmohr führte zu Dihydroeudesmol, einem Alkohol vom Smp. 82°, Sdp. 155 bis 160° (12,5 mm). Eudesmol geht beim Kochen mit 90 %iger Ameisensäure in Eudesmen über: Sdp. 129 bis 132° (10 mm), $d_{20°}$ 0,9204, $[\alpha]_{D20°}$ + 49°, $n_{D20°}$ 1,50738.

Als Reduktionsprodukt eines besonders gereinigten Eudesmols vom Smp. 84° mit Platin und Wasserstoff in Eisessiglösung wurde von Semmler und Risse[4]) Tetrahydroeudesmen erhalten: Sdp. 116 bis 117° (5,5 mm), $d_{20°}$ 0,8896, $[\alpha]_D$ + 11° 48′, n_D 1,48425.

Bei der Dehydrierung mit Schwefel nach der Methode von Ruzicka[5]) entsteht der Naphthalinkohlenwasserstoff Eudalin, $C_{14}H_{16}$, ein weiterer Beweis, daß Eudesmol ein bicyclischer Terpenalkohol ist.

---

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 2026.
[2]) Ebenda **45** (1912), 1390.
[3]) Journ. ind. eng. Chemistry **7** (1915), 206.
[4]) Berl. Berichte **46** (1913), 2303.
[5]) Helvet. chim. acta **5** (1922), 361.

Sesquiterpenalkohol aus Nelkenstielöl, $C_{15}H_{26}O$. Seine Konstanten sind nach Semmler und Mayer[1]): Sdp. 138 bis 140° (8 mm), $d_{20°}$ 0,9681, α_D — 17°, n_D 1,5010, Mol.-Refr. 68,18.

Sesquiterpenalkohol aus Selleriesamenöl, $C_{15}H_{26}O$. Ruzicka und Stoll[2]) stellten im Selleriesamenöl Sesquiterpenalkohole bicyclischer Natur fest, die sich wahrscheinlich nicht vom Hydronaphthalinring ableiten.

Sesquiterpenalkohol aus Ysopöl, $C_{15}H_{26}O$. In deutschem Ysopöl fanden Ruzicka, Pontalti und Balas[3]) neben etwas primärem oder sekundärem Alkohol in der Hauptsache einen tertiären, bicyclischen Sesquiterpenalkohol vom Cadinentypus. Sdp. 150 bis 152° (12 mm), grünes, dickflüssiges Öl.

Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ aus Campheröl. Die höchstsiedenden Fraktionen des Campheröls bestehen, wie L. Ruzicka und M. Stoll[4]) fanden, neben Sesqui- und Diterpenen in der Hauptsache aus Alkoholen.

Aus der zwischen 146 und 165° (12 mm) siedenden Sesquiterpenalkoholfraktion wurde über das Benzoat (Sdp. 175 bis 176° [2 mm]) ein Gemisch verschiedener Alkohole, hauptsächlich der Formel $C_{15}H_{26}O$, erhalten. Teils aus diesem Gemisch, teils aus der bei 140 bis 170° (12 mm) siedenden Fraktion isolierten die Forscher mittels der Phthalestermethode einen primären bicyclischen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ (Sdp. 156 bis 158° [12 mm]) von unbekanntem Kohlenstoffgerüst, je einen sekundären bicyclischen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ (Sdp. 160 bis 162° [12 mm]) und $C_{15}H_{24}O$ (Sdp. etwa 154 bis 155° [12 mm]), von denen mindestens einer zur Untergruppe der hydrierten Naphthalinderivate vom Cadinentypus gehörte, und zwei tertiäre bicyclische Alkohole $C_{15}H_{26}O$ (Sdp. 156° [12 mm]), die den beiden Untergruppen der hydrierten Naphthalinderivate vom Cadinen- und Eudesmoltypus angehörten (Gewinnung von Cadalin und Eudalin bei der Reduktion mit Schwefel).

Sesquiterpenalkohole aus Zimtblätteröl, $C_{15}H_{26}O$. S. Glichitch[5]) isolierte aus der Sesquiterpenfraktion des Zimtblätteröls durch Behandlung mit Phthalsäureanhydrid drei bicyclische Sesquiterpenalkohole der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$, und zwar 1. einen primären Alkohol (Cinnamol),

---

[1]) Berl. Berichte 45 (1912), 1392.
[2]) Helvet. chim. acta 6 (1923), 852.
[3]) Ebenda 855.
[4]) Ebenda 7 (1924), 260.
[5]) Les Parfums de France 1925, 124.

Sdp. 130 bis 135° (2,5 mm), ein dickes, gelbes, anhaltend und angenehm riechendes Öl — Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure gab einen stark riechenden Aldehyd —, 2. einen sekundären Alkohol (Foliol), Sdp. 133 bis 135° (2,5 mm), ein gelbes, noch dickeres Öl von ähnlichem aber schwächerem Geruch — die Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure lieferte ein weniger stark riechendes Keton —, 3. einen tertiären Alkohol (Combanol), Sdp. 115 bis 116° (1,5 mm), ein sehr viskoses, gelbes, im Geruch an gewisse Wachsarten erinnerndes Öl. Sein Phenylurethan war, ebenso wie das der beiden andern Alkohole, flüssig. Beim Erhitzen mit konzentrierter Ameisensäure färbte sich Combanol violett und bildete das entsprechende Sesquiterpen (Combanen), Sdp. 126 bis 127° (10 mm), $\alpha_{D18°}$ —28° 20′, ein farbloses, sehr schwach riechendes, an Citronellalhydrat erinnerndes Öl mit roten, nicht kristallisierbaren Chlor- und Bromhydraten.

d) Tricyclische Sesquiterpenalkohole.

Cedrol (Cederncampher, Cypressencampher), $C_{15}H_{26}O$, ist im Cedernholzöl (von *Juniperus virginiana*), im Öl von *Juniperus procera, J. chinensis* (?), im Cypressenöl und im Öl einer *Cunninghamia* und von *Origanum smyrnaeum* (?) in der rechtsdrehenden Form aufgefunden worden. Smp. 86 bis 87°; Sdp. 291 bis 294° (gew. Druck); 157 bis 160° (8 mm); $d_{4°}^{20°}$ 1,0056; $[\alpha]_D$ +9° 31′ (in Chloroformlösung); $n_{D20°}$ 1,4824; Mol.-Refr. 66,46. Mit Phosphorpentoxyd oder Ameisensäure behandelt, spaltet es leicht Wasser ab unter Bildung von Cedren. Das Phenylurethan schmilzt bei 106 bis 107°[1]).

Cedrol bildet ein Chromat[2]), das aus klaren, gelbroten, schmalen Prismen besteht, die bei 115° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Dieser tertiäre Alkohol läßt sich auf die gewöhnliche Art nicht quantitativ acetylieren. Die kristallographisch-optischen Eigenschaften des Cedrols sind[3]): Optisch aktiv, rechtsdrehend, rhombisch, 0,98385 : 1 : 0,70502, Härte etwa 2, vorzügliche Spaltbarkeit nach {001}, weniger deutliche nach {110}, positive Doppelbrechung.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 72; April **1910**, 36.
[2]) Wienhaus, Berl. Berichte **47** (1914), 322.
[3]) Blaß, Chem. Zentralbl. **1910**, II. 872.

Semmler und Mayer[1]) haben im Cedernholzöl auch einen primären Sesquiterpenalkohol, das Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$, gefunden. Der über das Acetat gereinigte Alkohol besitzt folgende Eigenschaften: Sdp. 166 bis 169° (9,5 mm), $d_{20°}$ 1,0083, $\alpha_{D20°} \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,5212. Cedrenylchlorid siedet bei 150 bis 165° (10 mm); $d_{20°}$ 1,001.

Außer dem Cedrenol wiesen dieselben Autoren noch einen gesättigten tertiären Alkohol, das Pseudocedrol ($C_{15}H_{26}O$) im Cedernöl nach. Er siedet bei 147 bis 152° (10 mm) und bildet ein zähflüssiges Öl von den Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,9964, $\alpha_{D20°} + 21,5°$, $n_{D20°}$ 1,5131. Bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Pseudocedrol resultierte Cedren.

Cedrol und Pseudocedrol sind chemisch identisch, aber physikalisch isomer.

Vetivenol, $C_{15}H_{24}O$. Dieser primäre tricyclische, einfach ungesättigte Alkohol kommt im Vetiveröl vor. Sdp. 170 bis 174° (13 mm); $d_{20°}$ 1,0209; $\alpha_D + 34° 30'$; n_D 1,52437; Mol.-Refr. 65,94. Bei der Reduktion entsteht Dihydrovetivenol, $C_{15}H_{26}O$, vom Sdp. 176 bis 179° (17 mm).

Außerdem findet sich im Vetiveröl auch ein bicyclisches Vetivenol. Beide Vetivenole sind auch in dem Réunion-Vetiveröl enthalten. Die Reduktion des rohen Vetivenols aus Réunionöl mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Platin führte anscheinend zu tricyclischem Dihydrovetivenol und bicyclischem Tetrahydrovetivenol. Ein geringer Teil des Vetivenols war dabei zu einem Kohlenwasserstoff reduziert worden.

Maticocampher, $C_{15}H_{26}O$, ist früher, aber in neuerer Zeit nicht mehr, aus dem Öl von Maticoblättern in dicken, hexagonalen, bei 94° schmelzenden Säulen erhalten worden. $[\alpha]_D - 28,73°$ in Chloroformlösung. Durch mehrstündiges Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure erfolgt Wasserabspaltung.

Cubebencampher, $C_{15}H_{26}O$, soll sich aus Cubebenöl abscheiden, wenn dieses längere Zeit der Einwirkung von Luft ausgesetzt wird. Die Verbindung dreht links, schmilzt bei etwa 68 bis 70° und siedet bei 248° unter Wasserabspaltung. Diese Abspaltung erfolgt auch auf andere Weise überaus leicht.

---

[1]) Berl. Berichte **45** (1912), 786.

Sesquiterpenalkohol aus Eucalyptusöl, Globulol[1]), $C_{15}H_{26}O$. Aus dem Öl von *Eucalyptus globulus* wurde von Schimmel & Co.[2]) ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ mit nachstehenden Eigenschaften isoliert: Smp. 88,5°, Sdp. 283° (755 mm), $[\alpha]_D$ — 35° 29′ (in Chloroformlösung).

Bei der Wasserabspaltung bildeten sich zwei voneinander verschiedene Sesquiterpene.

Ledol, Ledumcampher, $C_{15}H_{26}O$, wird aus dem Sumpfporschöl erhalten. Er ist ein tertiärer Sesquiterpenalkohol und bildet lange, farblose, nadelförmige Prismen vom Smp. 105° und dem Sdp. 281°. Die alkoholische Lösung ist schwach rechtsdrehend. Auf den Organismus wirkt die Verbindung als ein Nervengift. Die Überführung in das Sesquiterpen Leden geht mit großer Leichtigkeit vor sich.

Ledol bildet ein Chromat vom Smp. 92°[3]).

Patchoulialkohol (-campher), $C_{15}H_{26}O$, bildet einen geruchlosen Bestandteil des Patchouliöls, aus dem er in Kristallen vom Smp. 56° abgeschieden werden kann. Er ist stark linksdrehend, $[\alpha]_D$ — 97° 42′ (in Chloroformlösung). Ebenso wie eine flüssige Verbindung aus dem gleichen Öle, die etwas schwächer dreht, spaltet er leicht Wasser ab unter Bildung von Patchoulen.

Semmler und Mayer[4]) berechneten für Patchoulialkohol $d\frac{20°}{4°}$ 1,0284, $n_{D20°}$ 1.5245; als Mol.-Refr. fanden sie 66,19, die einem tricyclischen Alkohol entspricht. Patchoulialkohol ist auf die gewöhnliche Art nicht quantitativ acetylierbar. Er liefert ein beständiges Chromat[5]).

e) Sesquiterpenalkohole unbekannter Konstitution.

Die Sesquiterpenalkohole sind in den ätherischen Ölen außerordentlich verbreitet, aber häufig als nebensächliche Bestandteile, die nur in kleinen Mengen vorhanden sind. Sie sind dann meist nur nebenbei erwähnt und einer eingehenden Untersuchung,

---

1) Semmler u. Tobias, Berl. Berichte 46 (1913), 2026.
2) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 45.
3) Wienhaus, Berl. Berichte 47 (1914), 330.
4) Berl. Berchte 45 (1912), 1390.
5) Wienhaus, ebenda 47 (1914), 322.

die augenblicklich noch große Schwierigkeiten bietet und nur mit größeren Substanzmengen ausgeführt werden kann, nicht unterzogen worden. Im folgenden sollen noch eine Anzahl von Ölen aufgeführt werden, in denen Sesquiterpenalkohole entweder direkt nachgewiesen sind, oder bei denen die Forschungsergebnisse auf deren Gegenwart schließen lassen.

Nadelöl von *Abies pindrow,* aus dem Simonsen[1]) zwei isomere Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{24}O$ isolierte.

Atlascedernöl.

Öl der Blätter von *Cryptomeria japonica.* Nach So Uchida[2]) enthält das Öl einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ vom Sdp. 284 bis 286°, $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,9623, $[\alpha]_{D15°}$ + 16,76° (5 %ige Lösung in Chloroform), $n_{D22,8°}$ 1,5048.

Öl des Holzes von *Cryptomeria japonica.* Kimura[3]) wies in dem Öl einen Sesquiterpenalkohol nach, den er Cryptomeriol nennt. Sdp. 162 bis 163° (10 mm), d 0,964, $[\alpha]_D$ — 37° 5′.

Cypressenöl. Enthält nach Schimmel & Co.[4]) einen flüssigen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ vom Sdp. 136 bis 138° (4 bis 5 mm).

Wacholderbeeröl. Verbindung vom Smp. 165 bis 166°.

Wacholderrindenöl. Mattsson[5]) gewann aus diesem Öl einen festen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$, „Juniperol". Weiße Kristalle. Smp. 106,8 bis 107,2° (korr.), $d_{20°}^{20°}$ 1,0460, $[\alpha]_{D20°}$ + 17,81° (in Alkohol) bis + 18,39° (in Chloroform), n_D 1,519. Beim Erhitzen mit 60 %iger Schwefelsäure spaltete der Alkohol Wasser ab unter Bildung von „Juniperen", $C_{15}H_{22}$.

Vetiveröl.

Öl von *Andropogon Iwarancusa.* Sesquiterpenalkohol vom Sdp. 176 bis 177° (31 mm).

Öl von *Cymbopogon sennaarensis.* Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ vom Sdp. 170 bis 175° (21 mm), 280 bis 285° (gew. Druck), $d_{15°}$ 0,9544, $\alpha_{D24°}$ + 10° 48′. Er läßt sich nicht quantitativ acetylieren.

Inchigrasöl. Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$.

---

1) Indian Forest Rec. 8 (1922), 368.

2) Journ. Americ. chem. Soc. 38 (1916), 687.

3) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 19 (1909), 369.

4) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 45.

5) Bidrag till kännedom af Finlands natur och folk. Utgifna af Finska Vetenskaps-Societeten. H. 72. Nr. 1. Helsingfors 1913.

Calmusöl. Semmler und Spornitz[1]) fanden in russischem Calmusöl einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$, „Calamenol".

Zitwerwurzelöl. Aus den von 140 bis 166° (7 mm) siedenden Anteilen dieses Öles isolierte Bacon[2]) einen Sesquiterpenalkohol, der das charakteristische Aroma des Öles verursacht. Kristalle vom Smp. 67°, $d_{30°}^{30°}$ 1,01, $\alpha_D \pm 0°$.

Paradieskörneröl.

Ingweröl. Brooks[3]) fand darin einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, Zingiberol, der dem Öl den milden charakteristischen Geruch verleiht. Der Alkohol siedet bei 154 bis 157° (14,5 mm) und spaltet beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{24}$ vom Sdp. 255 bis 257°.

Öl von *Piper Lowong.* Kristalle vom Smp. 164°.

Öl von *Calycanthus occidentalis.* Nach Scalione[4]) enthält das Öl Sesquiterpenalkohole.

Ylang-Ylangöl. Kristalle vom Smp. 138°.

Paracotorindenöl.

Öl von *Daphnandra aromatica.*

Campheröl. Semmler und Rosenberg[5]) wiesen in der Fraktion vom Sdp. 150 bis 170° (10 mm) einen Sesquiterpenalkohol, „Sesquicamphenol", nach.

Öl von *Nectandra Caparrapi.*

Aburachanöl. Enthält nach Shinosaki[6]) einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$.

Lorbeerblätteröl.

Copaivabalsamöle.

Öl der Früchte von *Amorpha fruticosa.* Enthält nach Shinosaki und Hoshino[7]) einen bei 118° schmelzenden Sesquiterpenalkohol.

---

[1]) Berl. Berichte 46 (1913), 3700.

[2]) Philippine Journ. of Sc. 5 (1910), A. 261.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. 38 (1916), 430.

[4]) Journ. ind. eng. Chemistry 8 (1916), 729; Journ. Soc. chem. Industry 35 (1916), 978.

[5]) Berl. Berichte 46 (1913), 768.

[6]) Journ. chem. Ind. Japan 24 (1921), 444; Journ. Soc. chem. Ind. 40 (1921), A. 674.

[7]) J. chem. Ind., Tokio 21 (1918), 774; Journ. Soc. chem. Industry 38 (1919), A. 27; Perfum. Record 10 (1919), 89.

Pelargoniumöl.

Angosturarindenöl.

Öl von *Skimmia laureola.*

Neroliöl.

Öl von *Boswellia serrata.*

Opopanaxharzöl.

Maaliharzöl. Enthält nach Schimmel & Co.[1]) einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, den Maalialkohol (Smp. 105°). Er gibt ein Chromat vom Smp. 111°.

Cascarillöl.

Öl von *Aralia nudicaulis.*

Stinkasantöl.

Galbanumöl. In diesem Öl haben Semmler und Jonas[2]) einen tertiären Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ aufgefunden, den sie Cadinol nennen. Er spaltet leicht Wasser ab unter Bildung von Cadinen.

Spanisches Verbenaöl. Schimmel & Co.[3]) wiesen in diesem Öl einen Sesquiterpenalkohol nach: Sdp. 124 bis 126° (3 bis 4 mm), $d_{15°}$ 0,9717, α_D — 7° 52′, $n_{D20°}$ 1,50101.

Öl von *Calamintha Nepeta.*

Spanisch Hopfenöl.

Baldrianöl.

Öl von *Blumea balsamifera.*

An dieser Stelle seien auch noch einige alkoholische Bestandteile ätherischer Öle mit mehr als 15 Kohlenstoffatomen im Molekül erwähnt, nämlich das im Curcumaöl enthaltene

Turmerol, $C_{19}H_{28}O$ (Sdp. 285 bis 290°; $d_{17°}$ 0,9016; $[\alpha]_D + 23{,}52°$).

Dimyristylcarbinol $(C_{13}H_{27})_2CH \cdot OH$, im Apfelöl nachgewiesen. Smp. 81,5 bis 82°; Acetylverbindung Smp. 44 bis 46°.

Malol $C_{30}H_{48}O_3$, ebenfalls aus Apfelöl isoliert. Smp. 280 bis 282° bei langsamem Erhitzen, 284 bis 285° bei schnellem Erhitzen. Diacetylmalol Smp. 199 bis 200°.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 79.

[2]) Berl. Berichte 47 (1914), 2068.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1918, 105.

Ein aus dem Öle von *Erythroxylon monogynum* isolierter **Alkohol** $C_{20}H_{32}O$ (Smp. 117 bis 118°; $[\alpha]_D + 32° 28'$ in Chloroformlösung). Er läßt sich quantitativ zu einem bei 72 bis 73° schmelzenden Acetat verestern.

E. Triterpenalkohole.

Amyrin ist im Elemiharze (wahrscheinlich Manila-Elemi) als Gemisch zweier einwertiger Alkohole, des α- und β-Amyrins, enthalten, die beide der Formel $C_{30}H_{49}OH$ entsprechen. Zur Trennung und Reindarstellung dieser Triterpenalkohole benutzten Vesterberg und Westerlind[1]) eine Methode, die auf der Gewinnung und Verseifung der Benzoate beruhte. Die aus heißem Ligroin mehrmals umkristallisierten reinen Benzoate schmolzen bei 192° (α-Verbindung) und bei 230° (β-Verbindung). Das durch Verseifen des α-Benzoats gewonnene reine α-Amyrin schmolz bei 176°[2]). Bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure entstand nach Zinke[3]) und Mitarbeitern das Keton α-Amyranon (identisch mit dem α-Amyron Vesterbergs), Smp. 124°; Oxim, Smp. 234°. α-Amyrin scheint ein gesättigter, sekundärer Alkohol zu sein.

Aldehyde.

A. Aliphatische Aldehyde.

Wenn man von den in diesem Abschnitt an späterer Stelle aufgeführten aliphatischen Aldehyden Citral und Citronellal absieht, die in ätherischen Ölen ziemlich häufig vorkommen, so bildet diese Klasse von Aldehyden, wenigstens was ihre Menge anbetrifft, nur einen untergeordneten Bestandteil der ätherischen

---

[1]) Liebigs Annalen **428** (1922), 243.

[2]) Nach Zinke und Mitarbeitern Smp. 183 bis 184°. Monatsh. f. Chem. **41** (1920), 264.

[3]) Monatsh. f. Chem. **42** (1921), 439.

Öle. Trotzdem sind sie oft von großer Bedeutung, da der für einige Öle charakteristische Geruch durch die Gegenwart sehr geringer Mengen dieser Aldehyde verursacht wird. Infolge dieser Eigenschaft spielen sie auch, wie z. B. Nonyl- und Decylaldehyd, bei der Herstellung synthetischer Öle eine wichtige Rolle[1]).

Die niederen Glieder, die sich jedenfalls manchmal erst während der Wasserdampfdestillation bilden[2]), findet man, wie wir es auch schon bei den Alkoholen sahen, besonders in den Destillationswässern oder in den bei der Fraktionierung der Öle zuerst übergehenden Anteilen gelöst. Ihre Gegenwart verrät sich häufig schon durch einen stechenden Geruch. Isoliert werden sie am besten mit Hilfe von Bisulfit. Niedere Aldehyde sind z. B. enthalten im Ingweröl, Kessowurzelöl, Sabadillsamenöl, Bärlauchöl, Schafgarbenöl, Öl von *Eucalyptus globulus* und anderen.

Die künstliche Herstellung der Fettaldehyde geschieht nach den allgemeinen Methoden der organischen Chemie. Eine interessante Darstellungsmethode für Aldehyde beschrieben Sabatier und Mailhe[3]). Sie leiten die Dämpfe einer Fettsäure vermischt mit einem Überschuß an Ameisensäuredämpfen über auf 250 bis 300° erhitztes Titanoxyd, wobei sich aus der Fettsäure der entsprechende Aldehyd bildet, während Kohlenmono- und -dioxyd entweichen.

a) Grenzaldehyde (gesättigte).

Formaldehyd, H·CHO. Die Anwesenheit von Formaldehyd ist in verschiedenen Ölen oder deren Destillationswässern meist durch Farbreaktionen ermittelt worden, z. B. im Shô-Gyūöl, im Öl von *Persea pubescens* (?), *Datura stramonium* (?), Schafgarbenöl, im Destillationswasser des Kopalöls, des Öls von *Monarda fistulosa.* Da aber alle Beweise für das Vorkommen von Formaldehyd in Pflanzen nach Th. Curtius und H. Franzen[4]) bis dahin unzulänglich waren, so müßten die bisherigen Angaben

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 138.

[2]) Acetaldehyd ist aber, wie Power u. Chesnut (Journ. Americ. chem. Soc. 42 [1920], 1525) gezeigt haben, bereits als solcher in den Äpfeln enthalten.

[3]) Compt. rend. 154 (1912), 561.

[4]) Berl. Berichte 45 (1912), 1715.

durch das von den genannten Autoren eingeschlagene Verfahren nachgeprüft werden. Die in Frage kommenden Aldehyde werden nach Entfernung der flüchtigen Säuren durch Oxydation mit Silberoxyd in die entsprechenden Säuren verwandelt, und in dem so erhaltenen Säuregemenge wird die nunmehr etwa vorhandene Ameisensäure nachgewiesen.

Acetaldehyd, $CH_3 \cdot CHO$, ist ziemlich oft beobachtet worden, namentlich in Samenölen, besonders bei Verarbeitung größerer Ölmengen, so im Vorlauf von finnländischem Kienöl, im Irisöl, Campheröl, Apfelöl, Pfirsichöl, Anisöl, Kümmelöl, Rosmarinöl (?), Pfefferminzöl und im Öl von *Datura stramonium*. Sein Nachweis kann durch die Farbreaktion[1]) mit Dimethylamin und Nitroprussidnatrium geschehen.

Propionaldehyd, $C_2H_5 \cdot CHO$, wurde im Vorlauf eines finnländischen Kienöls nachgewiesen.

Butyraldehyd, $C_3H_7 \cdot CHO$, siedet bei 75° und kommt im kalifornischen *Eucalyptus globulus*-Öl, im Cajeputöl und im Öl von *Monarda fistulosa* vor. Zum Nachweis kann man das p-Nitrophenylhydrazon[2]) vom Smp. 91 bis 92° benutzen.

Valeraldehyd, $C_4H_9 \cdot CHO$, kommt wahrscheinlich im Ivaöl vor; er wurde isoliert, aber nicht mit Sicherheit identifiziert.

Isovaleraldehyd, $C_4H_9 \cdot CHO$, kann oft schon an seinem unangenehmen, zum Husten reizenden Geruch erkannt werden und dürfte im Cajeputöl, Niaouliöl, im Öl von *Eucalyptus rostrata, E. globulus* sowie im Nelkenöl enthalten sein. Außerdem hat man Isovaleraldehyd gefunden im Java-Citronellöl, ostindischen Sandelholzöl, Cayenne-Linaloeöl (?), kalifornischen Eucalyptusöl, Lavendelöl (?), Öl von *Monarda fistulosa,* im amerikanischen und französischen Pfefferminzöl und im Kessoöl (?). Charakterisiert werden kann er durch Oxydation zu Isovaleriansäure. Isovaleraldehyd siedet bei 92°. Das Thiosemicarbazon schmilzt bei 52 bis 53°[3]).

---

[1]) Rimini, Chem. Zentralbl. 1898, II. 277. — Vgl. auch Power u. Chesnut, Journ. Americ. chem. Soc. **42** (1920), 1511.

[2]) Dakin, Journ. of biol. Chem. 4 (1908), 235; Chem. Zentralbl. **1908**, I. 1259.

[3]) Neuberg u. Neimann, Berl. Berichte **35** (1902), 2052.

Capronaldehyd (Hexylaldehyd, Hexanal), $C_5H_{11} \cdot CHO$, siedet bei 131° und ist jedenfalls im Öl von *Eucalyptus globulus* enthalten, auch bedingt er wahrscheinlich in Gemeinschaft mit Butyr- und Valeraldehyd den unangenehmen, kratzenden Geruch mancher Eucalyptusöle[1]). Smp. des Nitrobenzhydrazons 115 bis 116°[2]).

Heptylaldehyd, $C_6H_{13} \cdot CHO$ (Heptanal, Önanthaldehyd, Önanthol) hat den üblichen Fettaldehydgeruch und nach Schimmel & Co. die Konstanten: Sdp. 153 bis 155° (759 mm), $d_{15°}$ 0,822 bis 0,826, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,412 bis 1,414, löslich in ca. 12 Vol. 50 %igen Alkohols und löslich in 4 Vol. 60 %igen Alkohols.

n-Octylaldehyd, $C_7H_{15} \cdot CHO$, ist im Lemongrasöl und vielleicht im Citronenöl enthalten. Er besitzt einen kräftigen, an Önanthol erinnernden Geruch. Schimmel & Co.[3]) stellten an einem aus Octylalkohol dargestellten, durch die Bisulfitverbindung gereinigten Präparat folgende Eigenschaften fest: Sdp. 60 bis 63° (10 mm), $d_{15°}$ 0,827.

Semmler[4]) macht über den Aldehyd folgende Angaben: Sdp. 60 bis 61° (9 mm), $d_{20°}$ 0,8211, n_D 1,41955, Smp. des Oxims 60°, Smp. des Semicarbazons 101°.

Die Octyl-β-naphthocinchoninsäure bildet feine, weiße, bei 234° schmelzende Kristalle. Mit Jodphosphonium verbindet sich Octylaldehyd zu einer bei 115,5° schmelzenden Verbindung. Das n-Octylaldehydthiosemicarbazon schmilzt bei 94 bis 95°[5]).

n-Nonylaldehyd, $C_8H_{17} \cdot CHO$, ist ein Bestandteil des Lemongrasöls, Iriswurzelöls, Ceylon- und Seychellen-Zimtöls, des deutschen Rosenöls, Mandarinenöls und wahrscheinlich auch des Citronenöls. Die Konstanten eines aus Rosenöl abgeschiedenen Aldehyds sind: Sdp. 80 bis 82° (13 mm), $d_{15°}$ 0,8277, $n_{D16°}$ 1,42452[6]).

Bei der Oxydation liefert er Pelargonsäure vom Sdp. 252 bis 253°. Charakterisiert ist der Aldehyd durch sein bei 69° schmelzendes Oxim und das Semicarbazon vom Smp. 100°. Das n-Nonylaldehydthiosemicarbazon schmilzt bei 77°[5]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 18.
[2]) Ebenda 1918, 41.
[3]) Ebenda April 1899, 25.
[4]) Berl. Berichte 42 (1909), 1161.
[5]) Schorger, Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 541.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 56.

In Bulgarien ist Nonylaldehyd auch als Verfälschungsmittel für Rosenöl benutzt worden.

n-Decylaldehyd, $C_9H_{19}\cdot CHO$, kommt im Edeltannennadelöl, Terpentinöl von *Pinus Jeffreyi,* Sadebaumöl, Lemongrasöl, Iriswurzelöl, Ingweröl (?), Öl von *Fagara xanthoxyloides* (?), süßen Pomeranzenöl, Mandarinenöl, Neroliöl, Cassieblütenöl, Corianderöl und Balanöl (?) vor. Als Konstanten eines aus süßem Pomeranzenöl isolierten Decylaldehyds werden von Stephan[1]) angegeben: Sdp. 207 bis 209° (755 mm) unter geringer Zersetzung, 93 bis 94° (12 mm), d_{15° 0,828, n_{D15° 1,42977.

Decylaldehyd aus Lemongrasöl zeigte: Sdp. 80 bis 81° (6,5 mm), d_{15° 0,8361[2]).

Charakteristische Derivate sind die durch Kondensation mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure entstehende Naphthocinchoninsäure vom Smp. 237°, das Oxim, Smp. 69°, das Semicarbazon, Smp. 102°, das n-Decylaldehydthiosemicarbazon, Smp. 99 bis 100°[3]), und die sich durch Oxydation bildende n-Caprinsäure, Smp. 30 bis 31°, Sdp. 267 bis 269° (753 mm).

Decylaldehyd wurde zum Verfälschen von Rosenöl benutzt.

Laurinaldehyd, $C_{11}H_{23}\cdot CHO$, ist im Edeltannennadelöl und vielleicht im Öl von *Chamaecyparis Lawsoniana* und Rautenöl enthalten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er fest; er oxydiert sich schon an der Luft zu der bei 43° schmelzenden Laurinsäure. Das Semicarbazon schmilzt bei 101,5 bis 102,5°.

Acetylformaldehyd $CH_3\cdot CO\cdot CHO$ **(Brenztraubensäurealdehyd)** ist im Destillationswasser des Manila-Kopals gefunden worden. Smp. des Osazons 135°.

b) Ungesättigte Aldehyde.

***α,β*-Hexylenaldehyd** (β-Propylacrolein), $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CHO$, haben Curtius und Franzen[4]) aus grünen Pflanzenblättern durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Das Destillat

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 525.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 43.
[3]) Schorger, Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 541.
[4]) Liebigs Annalen 390 (1912), 89.

wurde mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitro-benzhydrazid (m-Nitro-benzoylhydrazin) versetzt, wobei sich ein bei 167° schmelzendes Hydrazon bildete. Aus dem Hydrazon ließ sich ein Aldehyd gewinnen, der bei der Oxydation mit Silberoxyd α,β-Hexylensäure gab, woraus hervorgeht, daß der Aldehyd α,β-Hexylenaldehyd ist. Nachgewiesen wurde dieser Aldehyd in den Destillaten der Blätter von: Adlerfarn, Pappel, Weide, Walnuß, Hainbuche, Haselnuß, Birke, *Alnus incana,* Schwarzerle, Rotbuche, Edelkastanie, Eiche, *Ulmus campestris, Polygonum sachalinense,* Himbeere, Akazie, Lupine, Klee, Steinklee, Ahorn, Roßkastanie, Weintraube, *Aegopodium podagraria,* Eiche, *Syringa vulgaris, Vinca minor, Sambucus nigra* und *S. racemosa.*

Synthetisch wurde der α,β-Hexylenaldehyd durch katalytische Reduktion der Dämpfe von α,β-Hexylensäure mit Ameisensäure in Gegenwart von erhitztem Manganoxydul durch Schimmel & Co.[1]) hergestellt. m-Nitrobenzhydrazon, Smp. 167 bis 168°, Semicarbazon, Smp. 172 bis 173°.

c) Aliphatische Terpenaldehyde.

Wichtiger als die erwähnten Aldehyde sind die aliphatischen Terpenaldehyde Citral, $C_{10}H_{16}O$, und Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, die auch wegen ihrer Beziehungen zu anderen, namentlich alkoholischen Bestandteilen der ätherischen Öle bemerkenswert sind, sowie eine Anzahl aromatischer Aldehyde, von denen namentlich Benzaldehyd und Zimtaldehyd zum Teil in recht beträchtlichen Mengen vorkommen.

Citral.

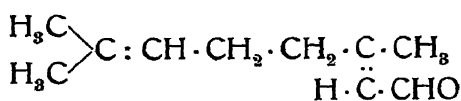
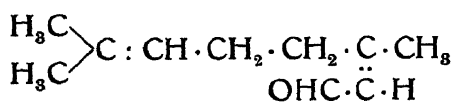
$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Citral ist zuerst im Laboratorium von Schimmel & Co. von J. Bertram[2]) im Öle von *Backhousia citriodora* aufgefunden, und da er sich als mit dem citronenartig riechenden Bestandteile des Citronenöles identisch erwies, Citral genannt worden[3]). In größerer Menge ist er, außer im Backhousiaöl,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1918, 41.

[2]) Ebenda Oktober 1888, 17.

[3]) Über die Geschichte des Citrals siehe Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3278.

im Lemongrasöl enthalten, und ferner kommt er vor im Java-Citronellöl, im Öl einer unbekannten Andropogon-Art, im Öl von *Cymbopogon coloratus, C. javanensis,* im formosanischen Lemongrasöl, im Öl von *Alpinia alba,* Ingweröl, im Frucht-, Rinden- und Blätteröl von *Tetranthera citrata,* Kobuschiöl, japanischen Zimtöl, May-Changöl von *Litsea citrata* (?), Sassafrasblätteröl, Erdbeerblätteröl, deutschen Rosenöl, japanischen Pfefferöl, Öl aus den Blättern und Zweigen des süßen Orangen- und Citronenbaumes, Cedroöl, westindischen Limettöl, Mandarinenöl, Pomeranzenöl (?), Pompelmusöl, Öl von *Citrus hystrix,* Mayöl von *Calyptranthes paniculata,* Bayöl, Pimentöl, Salamöl, Öl von *Eucalyptus patentinervis, E. Staigeriana, E. vitrea* (?), *Leptospermum flavescens* var. *citratum, L. Liversidgei,* Verbenaöl, Öl von *Monarda citriodora,* Melissenöl, Öl von *Perilla citriodora* und *Ocimum pilosum.*

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{H\cdot \ddot{C}\cdot CHO}{C\cdot CH_3}$$

Citral a (Geranial).

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{OHC\cdot \ddot{C}\cdot H}{C\cdot CH_3}$$

Citral b (Neral).

Das natürlich vorkommende Citral ist ein Gemisch von zwei Isomeren, in dem in der Regel die Menge des Citrals a, gegenüber der des Citrals b bei weitem überwiegt.

Citral ist ein dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, optisch inaktives Öl von durchdringendem Citronengeruch, das unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt bei 228 bis 229° siedet. Seine Eigenschaften werden wie folgt angegeben: Sdp. 110 bis 112° (12 mm), 117 bis 119° (20 mm), 120 bis 122° (23 mm), d_{15° 0,8972, n_D 1,4931, d_{22° 0,8844, n_D 1,48611[1]).

Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. haben für den durch die Bisulfitverbindung oder die Hydrosulfonsäureverbindung sorgfältigst gereinigten Aldehyd die folgenden Werte ergeben:

Für Citral aus Lemongrasöl: Sdp. 110 bis 111° (12 mm), d_{15° 0,893, n_{D17° 1,49015[2]).

Für Citral aus Citronenöl: Sdp. 92 bis 93° (5 mm), d_{15° 0,8926, n_{D20° 1,48853.

---

[1]) Berl. Berichte 26 (1893), 2709.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 72.

Für Citral aus dem Öl der Früchte von *Tetranthera citrata:* d_{15° 0,8941, n_{D20° 1,48767.

An Handelspräparaten eigener Fabrikation stellten Schimmel & Co. fest: d_{15° 0,892 bis 0,895, n_{D20° 1,487 bis 1,489, löslich in 5 bis 7 Vol. 60 %igen Alkohols.

Außerdem wurde von Tiemann[1]) bestimmt:

Für Citral a: Sdp. 118 bis 119° (20 mm), d_{20° 0,8898, n_D 1,4891,
Für Citral b: Sdp. 117 bis 118° (20 mm), d_{20° 0,8888, n_D 1,49001.

Man gewinnt das Citral im großen aus Lemongrasöl durch Zersetzen der daraus erhaltenen Bisulfitverbindung mit Soda.

Citral entsteht bei der Oxydation von Geraniol[2]) oder Linalool[3]) im Chromsäuregemisch, durch katalytische Einwirkung von reduziertem Kupfer auf Geraniol bei höherer Temperatur[4]) und bei Behandlung von Geraniol in Gegenwart eines Katalysators bei 230 bis 300° unter vermindertem Druck mit Sauerstoff[5]). Auf rein synthetischem Wege ist Citral durch Destillation des Calciumsalzes der Geraniumsäure mit Calciumformiat gewonnen worden[6]).

Gegen Säuren und saure Agentien ist es sehr empfindlich, und es wird dadurch weitgehend verändert; es läßt sich z. B., ebenso wie viele seiner Derivate, leicht in cyclische Verbindungen überführen. Verdünnte Schwefelsäure und Kaliumbisulfat wirken sehr energisch unter Wasserabspaltung und Bildung von Cymol ein[7]). Auch Alkalien greifen das Citral an; beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung wird es in Acetaldehyd und Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, gespalten[8]).

Citral geht durch Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in Geraniol über[9]), mit Wasserstoff und Palladium reduziert[10]) gibt es Citronellol, Citronellal und einen dimolekularen

---

[1]) Berl. Berichte **32** (1899), 117, 120; **33** (1900), 880.

[2]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 3311.

[3]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. **45** (1892), 599. — Barbier, Bull. Soc. chim. III. **9** (1893), 803.

[4]) Bouveault, Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 119.

[5]) Moureu u. Mignonac, Compt. rend. **171** (1920), 652.

[6]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 827.

[7]) Semmler, Berl. Berichte **24** (1891), 204.

[8]) Verley, Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 175; Tiemann, Berl. Berichte **32** (1899), 107.

[9]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 828.

[10]) Skita, ebenda **42** (1909), 1634.

Aldehyd $C_{20}H_{34}O_2$ vom Smp. 57°. Durch katalytische Hydrierung von Citral bei 190° und vermindertem Druck und unter Verwendung von Nickel erhielt R. Escourrou[1]) inaktives Citronellal (Semicarbazon, Smp. 80 bis 81°). Bei der biochemischen Reduktion durch Hefe[2]) wird Citral vorwiegend zu Geraniol hydriert. Eine eigentliche Gärung ist für die Verwirklichung der Reaktion nicht nötig, sie erfolgt auch bei der einfachen Digestion des Citrals mit Hefe.

Durch Oxydation mit gelinden Oxydationsmitteln, z. B. Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung, bildet sich die ähnlich wie höhere Fettsäuren riechende, flüssige Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$[3]). Bei energischer Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Methylheptenon, das bei weitergehender Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäuregemisch in Aceton und Lävulinsäure zerfällt[4]).

Beim Ozonisieren liefern beide Modifikationen des Citrals Ozonide, die sich beim Erwärmen mit Wasser in Lävulinaldehyd und Aceton spalten[5]). Auf Grund dieser Ergebnisse ist zu schließen, daß die beiden Citrale nicht stellungsisomere, sondern raumisomere Verbindungen sind, deren Konstitution durch die eingangs aufgeführten Formeln gekennzeichnet ist[6]).

Andrerseits lassen sich nach Verley[7]) die beiden Citrale durch Kochen mit 1%iger Natronlauge in zwei verschiedene Methylheptenone (s. S. 552) umwandeln, von denen die dem Citral a entsprechende α-Verbindung bei der Oxydation nur Spuren von Aceton liefert, während aus der β-Verbindung die theoretische Menge dieses Ketons entstehen soll. Bestätigten sich diese Angaben, so müßte man auch für die beiden Citrale den Methylheptenonen angepaßte Formeln annehmen, somit läge dann bei ihnen keine Stereoisomerie, sondern eine Stellungsisomerie vor.

Die technisch wichtigste Citral-Verbindung, zu deren Gewinnung die Hauptmenge des hergestellten Citrals verwandt

---

[1]) Chimie et Industrie 14 (1925), 519.
[2]) Neuberg u. Kerb, Biochem. Zeitschr. **92** (1918), 111.
[3]) Semmler, Berl. Berichte **23** (1890), 3556; **24** (1891), 203.
[4]) Tiemann u. Semmler, ebenda **26** (1893), 2718.
[5]) Harries u. Himmelmann, ebenda **40** (1907), 2823.
[6]) Tiemann, ebenda **33** (1900), 877. — Zeitschel, ebenda **39** (1906), 1782.
[7]) Rev. des produits chim. **21** (1918), 352; Chem. Zentralbl. **1919**, I. 922.

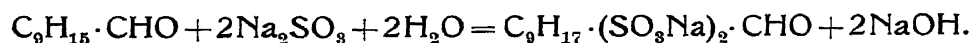
wird, ist das durch Kondensation mit Aceton zu erhaltende Keton $C_{13}H_{20}O$, Pseudojonon. Es geht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in eine dem Iron des Irisöles isomere Verbindung, Jonon, über (s. unter Jonon).

Von den Verbindungen des Citrals sind die Bisulfit- und Sulfitverbindungen ebenfalls von Belang, weil sie zur Abscheidung des Aldehyds aus ätherischen Ölen und zu seiner Reindarstellung dienen. Die sich dabei abspielenden Vorgänge sind einigermaßen verwickelt[1]).

Enthält die Natriumbisulfitlösung Essigsäure oder nicht zu große Mengen freier schwefliger Säure, so scheidet sich beim Schütteln mit ihr bei niedriger Temperatur die schwer lösliche, normale, kristallisierte Doppelverbindung $C_9H_{15} \cdot CH(OH)SO_3Na$ ab, die durch Natriumcarbonat oder Natronlauge nicht quantitativ gespalten werden kann. Läßt man die kristallisierte Verbindung in gelinder Wärme mit überschüssiger Bisulfitlösung stehen, so löst sie sich unter Bildung eines „labilen" Dihydrodisulfonsäurederivats des Citrals, $C_9H_{17} \cdot (SO_3Na)_2 \cdot CHO$, das nicht mehr durch Alkalicarbonat, wohl aber durch kaustisches Alkali Citral regeneriert. Steigt die Temperatur bei der Lösung der kristallisierten Verbindung zu hoch, so läßt sich auch durch kaustisches Alkali kein Citral mehr aus der Flüssigkeit abscheiden, es hat sich dann das Natriumsalz eines „stabilen", nicht spaltbaren Dihydrodisulfonsäurederivats gebildet; dieses entsteht unter Abspaltung von Citral ebenfalls, wenn die normale Bisulfitverbindung in Wasser verteilt und längere Zeit mit Wasserdampf behandelt wird, bis sie in Lösung gegangen ist. Wird die Lösung des spaltbaren citraldihydrodisulfonsauren Natriums mit Citral geschüttelt, so nimmt sie dieses auf und geht in das durch Alkalien leicht zerlegbare citralhydromonosulfonsaure Natrium, $C_9H_{16} \cdot (SO_3Na) \cdot CHO$, über.

Das erwähnte „labile" dihydrodisulfonsaure Natriumsalz des Citrals entsteht auch, wenn man eine wäßrige Lösung von Natriumsulfit mit Citral schüttelt:

$$C_9H_{15} \cdot CHO + 2 Na_2SO_3 + 2 H_2O = C_9H_{17} \cdot (SO_3Na)_2 \cdot CHO + 2 NaOH.$$

---

[1]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2708; Tiemann, ebenda **31** (1898), 3310. — Vgl. auch Romeo, Gazz. chim. ital. **48** (1918), I. 45; Chem. Zentralbl. **1918**, II. 1827.

Da das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd das Citral aus der eben gebildeten Verbindung wieder abscheiden würde, so muß man das entstandene Alkalihydrat durch verdünnte Essigsäure, Schwefelsäure oder ein saures Salz, wie Natriumbisulfit oder Natriumbicarbonat, binden. Man verfährt nach Tiemann[1]) zweckmäßig folgendermaßen:

Eine durch wenig Phenolphthalein rot gefärbte Auflösung von 350 g Natriumsulfit, $Na_2SO_3 + 7H_2O$, in 1 l Wasser wird mit 100 g reinem Citral geschüttelt, indem man die eintretende stark alkalische Reaktion immer von neuem durch allmählich hinzugefügte, titrierte, etwa 20%ige Schwefelsäure aufhebt. Man beobachtet die Vorsicht, die Lösung immer hellrot gefärbt, d. h. schwach alkalisch zu lassen, da sich sonst vorübergehend die in saurer Lösung ausschließlich entstehende, schwer lösliche, normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals abscheidet.

Die Verbindungen des Citrals mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Ammoniak sind sämtlich flüssig und daher zur Charakterisierung des Citrals nicht zu verwerten; das Oxim geht durch Wasserabspaltung mit Acetanhydrid in das Nitril der Geraniumsäure über. Durch Einwirkung von Semicarbazid entstehen mehrere gut kristallisierende Semicarbazone[2]), die sich unter bestimmten Bedingungen[3]) in Verbindungen von gleichbleibendem Schmelzpunkt, 164° und 171°, zerlegen lassen und daher zur Identifizierung des Citrals zu benutzen sind (s. später).

Da Citral einen durchdringenden Geruch besitzt, so wird man meist schon durch diesen auf seine Anwesenheit in ätherischen Ölen hingewiesen werden; zum Nachweis sucht man den Aldehyd durch seine feste Bisulfitverbindung abzuscheiden und das aus dieser regenerierte Citral durch Kondensation mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in die von Doebner[4]) entdeckte α-Citryl-β-naphthocinchoninsäure zu verwandeln. Zur Überführung in diese Verbindung hat der Genannte folgende Vorschrift gegeben:

12 g Brenztraubensäure und 20 g Citral (oder des betreffenden Öles) werden in absolutem Alkohol gelöst, zu der Lösung 20 g β-Naphthylamin, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben und die Mischung etwa 3 Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten

---

[1]) Berl. Berichte 31 (1898), 3317.

[2]) Wallach, Berl. Berichte 28 (1895), 1957. — Tiemann u. Semmler, ebenda 2133. — Tiemann, ebenda 31 (1898), 821, 2315.

[3]) Tiemann, ebenda 3331.

[4]) Ebenda 27 (1894), 354, 2026.

wird die in kristallinischem Zustande abgeschiedene Citrylnaphthocinchoninsäure abfiltriert und durch Waschen mit Äther gereinigt; ist die Säure zu stark verunreinigt, so löst man sie in Ammoniak und scheidet sie aus der filtrierten Lösung durch Neutralisieren mit Essigsäure ab. Der so erhaltene reine Körper kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen; sein Schmelzpunkt ist von Doebner[1]) zu 197° angegeben worden, er liegt jedoch etwas höher und wird leicht bei 200° oder wenig darüber gefunden.

Zu beachten ist bei der Darstellung der Naphthocinchoninsäure, daß bei geringem Gehalte an Aldehyd, also Citral, die durch Zersetzung eines Teiles der angewandten Brenztraubensäure zu Acetaldehyd verursachte Bildung von α-Methyl-β-naphthocinchoninsäure stattfindet; diese schmilzt erst bei 310° und ist in Alkohol schwerer löslich als die Citrylnaphthocinchoninsäure, sie bleibt also beim Auskochen der rohen Naphthocinchoninsäure im Rückstande.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß, wenn neben Citral andere Aldehyde zugegen sind, sich gleichzeitig auch die von diesen abstammenden Naphthocinchoninsäuren bilden; so hat Doebner in Fraktionen des Citronenöles neben der Citryl- auch die Citronellyl-β-naphthocinchoninsäure (Smp. 225°) gefunden.

Wie schon oben erwähnt, setzt sich das in der Natur vorkommende Citral aus zwei, jedenfalls stereoisomeren Formen zusammen, die von Tiemann Citral a und Citral b genannt wurden. Ersterem entspricht das bei 164° schmelzende Semicarbazon, zu dessen Darstellung man folgendermaßen verfährt:

Zu einer Auflösung von 5 Teilen Citral (oder der zu prüfenden Fraktion) in 30 Teilen Eisessig setzt man eine Lösung von 4 Teilen Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser; nach kurzer Zeit scheiden sich erhebliche Mengen eines Semicarbazons in Nadeln aus, das nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol scharf bei 164° schmilzt. Aus der von diesem Semicarbazon abfiltrierten Mutterlauge laßt sich die bei 171° schmelzende Verbindung des Citrals b gewinnen[2]). Gemische der beiden Semicarbazone zeigen Schmelzpunkte, die zwischen 130 bis 171° liegen.

Als weitere Derivate sind zu nennen das bei 107 bis 108° schmelzende Thiosemicarbazon und das bei 190 bis 191° schmelzende Semioxamazon.

Ein gut kristallisierendes, zum Nachweis geeignetes Derivat des Citrals ist die durch Kondensation mit Cyanessigsäure

---

[1]) Loc. cit.; Berl. Berichte 31 (1898), 1891; vgl. ebenda 3197, 3327.

[2]) Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3331; 32 (1899), 115; 33 (1900), 877.

entstehende Citrylidencyanessigsäure, $C_9H_{15} \cdot CH : C(CN) \cdot COOH$, vom Smp. 122°.

Um sie darzustellen, setzt man einer Auflösung von einem Molekül Cyanessigsäure in etwa dem dreifachen Gewicht Wasser zwei Moleküle Natriumhydroxyd (als 30%ige Natronlauge) und ein Molekül Citral zu; beim Schütteln löst sich dieses, wenn es rein ist, völlig auf. Aus der klaren oder durch Ausschütteln mit Äther gereinigten Lösung scheiden Säuren die Citrylidencyanessigsäure kristallinisch oder als bald erstarrendes Öl aus; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin ist sie in derben, gelben Kristallen zu erhalten[1]).

Da sich das Citral b mit Cyanessigsäure langsamer kondensiert als Citral a, so kann dies Verhalten zu einer Trennung der beiden Modifikationen benutzt werden. Die Citrylidencyanessigsäure a schmilzt bei 122°, die b-Form bei 94 bis 95°[2]).

Ein gleichfalls festes Kondensationsprodukt bildet Citral mit Acetylaceton, hellgelbe Warzen vom Smp. 46 bis 48°[3]).

Kondensationen von Citral mit Acetessigester finden nach Knoevenagel[4]) unter Wasserabspaltung statt, und zwar je nach den Versuchsbedingungen entweder zu gleichen Molekülen Citral und Acetessigester unter Bildung von Citrylidenacetessigester oder von einem Molekül Citral mit zwei Molekülen Acetessigester zu Citrylidenbisacetessigester.

Tiemann[5]) hat empfohlen, den Nachweis des Citrals in der Weise zu führen, daß man es durch Kondensation mit Aceton in Pseudojonon überführt und dieses durch sein Semicarbazon identifiziert; dies Verfahren ist jedoch umständlicher als die Darstellung der Citrylnaphthocinchoninsäure, so daß man dieser Methode des Nachweises wohl stets den Vorzug geben wird.

Eine Trennungsmethode für Citral, Citronellal und Methylheptenon ist unter letzteren beiden Verbindungen erwähnt.

Citral ist nicht quantitativ acetylierbar, auch nicht in Xylollösung (1 + 4).

Semmler und Schoßberger[6]) haben die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Citral studiert. Sie wiesen nach, daß dabei eine Wanderung der einen Doppelbindung des Citrals in die konjugierte Stellung stattfindet.

---

1) Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3329.
2) Tiemann, ebenda 33 (1900), 880.
3) K. Wedemeyer, Über Kondensationen mittels aromatischer Basen usw. Inaug.-Dissert., Heidelberg 1897, S. 24.
4) Journ. f. prakt. Chem. II. 97 (1918), 288.
5) Berl. Berichte 31 (1898), 822.
6) Ebenda 44 (1911), 991.

Das Enol-Citralacetat siedet bei 118 bis 126° (10 mm); d_{20° 0,9420, n_D 1,5010, Mol.-Refr. ber. für den Ester $C_{12}H_{18}O_2/\overline{3}$ 58,02, gef. 60,60. Als Nebenprodukt war Citraldiacetat entstanden. Bei der Reduktion des Enol-Citralacetats mit Natriumamalgam und Methylalkohol bildete sich ein Alkohol, der sich als verschieden von Geraniol und Nerol erwies und der Isogeraniol genannt wurde. Die Eigenschaften dieses Alkohols sind: Sdp. 102 bis 103° (9 mm), d_{20° 0,8787, n_D 1,47325. Das Diphenylurethan schmolz bei 73°.

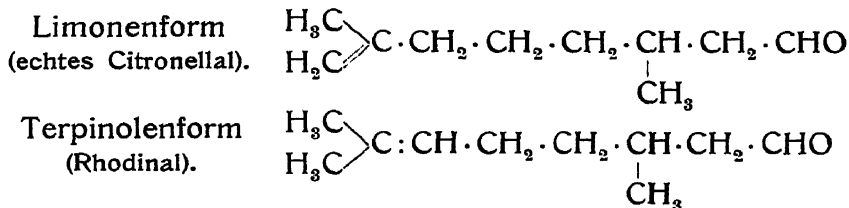
Citronellal.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Limonenform (echtes Citronellal).

$$(H_3C)(H_2C{=})C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$$

Terpinolenform (Rhodinal).

$$(H_3C)_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$$

Der zweite in ätherischen Ölen vorkommende aliphatische Terpenaldehyd mit zehn Kohlenstoffatomen ist das Citronellal (anfänglich von Schimmel & Co. „Citronellon" genannt), $C_{10}H_{18}O$, das gelegentlich als Begleiter des Citrals auftritt und dessen Dihydroderivat ist. Citronellal ist optisch aktiv, ist aber mit einer einzigen Ausnahme nur in der rechtsdrehenden Modifikation gefunden worden; wahrscheinlich ist Citronellal mit geringem Drehungsvermögen ein Gemisch beider optisch aktiven Formen.

Ebenso wie Citronellol ist das natürlich vorkommende Citronellal als ein Gemenge zweier Aldehyde der Limonen- [2,6-Dimethyl-octen-(1)-al-(8)] und der Terpinolenform [2,6-Dimethyl-octen-(2)-al-(8)] anzusehen.

d-Citronellal ist gefunden worden im Citronellöl, Öl von *Barosma pulchellum, Eucalyptus maculata* var. *citriodora, E. dealbata* und Melissenöl; l-Citronellal im „Java lemon olie". Außerdem ist Citronellal im Rindenöl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata,* im japanischen Pfefferöl, im Öl von *Leptospermum flavescens* var. *citratum, L. Liversidgei* und im Öl aus frischen Samen und Blättern von *Ocimum pilosum* nachgewiesen worden, doch fehlen hier Beobachtungen über die Drehungsrichtung. Auch im Citronenöl und im Mandarinenöl ist es enthalten.

Die Isolierung dieses Aldehyds aus den citronellalreichen Ölen (Citronellöl, Öl von *Eucalyptus maculata*) bietet keine

Schwierigkeiten, da Citronellal leicht in Form seiner kristallisierten Bisulfitverbindung abzuscheiden ist. Da Citronellal sowohl durch Säuren wie durch Alkalien stark angegriffen und weitgehend verändert wird, wendet man zur Zersetzung der Bisulfitverbindung Alkalicarbonat an. Künstlich ist Citronellal durch Oxydation des primären Alkohols Citronellol $C_{10}H_{20}O$ zu erhalten, doch ist die Ausbeute in diesem Falle noch geringer als bei der Überführung des Geraniols in Citral; auf diese Weise wird aus l-Citronellol des Rosenöls die von Bouveault Rhodinal genannte, linksdrehende Terpinolenform des Aldehyds gewonnen.

Bei der Aufspaltung des Menthonoxims zu aliphatischen Verbindungen ist Wallach auch zu einem, von ihm als „Menthocitronellal" bezeichneten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ gelangt, der große Ähnlichkeit mit dem natürlich vorkommenden Citronellal besitzt, aber nicht mit ihm identisch ist[1]).

Citronellal siedet nach Tiemann und Schmidt[2]) unter Atmosphärendruck bei 205 bis 208°, unter 25 mm Druck bei 103 bis 105°; $d_{17,5°}$ 0,8538; n_D 1,4481. Für ein aus der umkristallisierten Natriumbisulfitdoppelverbindung regeneriertes Citronellal gibt Tiemann[3]) folgende Werte an: Sdp. 203 bis 204°, 89 bis 91° (14 mm), $d_{17,5°}$ 0,8554, n_D 1,4461, Mol.-Refr. 48,00.

Das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde von E. Kremers[4]) zu + 8,19° gefunden, doch ist später für ein durch die Bisulfitverbindung gereinigtes Präparat $[\alpha]_D$ + 12° 30′ bestimmt worden[5]).

An technischen Präparaten eigener Darstellung wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. beobachtet: Sdp. 205 bis 208° (gew. Druck), 72 bis 73° (4,5 mm), $d_{15°}$ 0,855 bis 0,860, α_D + 10 bis + 11°, $n_{D20°}$ 1,444 bis 1,452, löslich in 5 bis 6 Vol. 70 %igen Alkohols.

Ein aus „Java lemon olie" abgeschiedenes Citronellal hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 205 bis 208°, $d_{15°}$ 0,8567, α_D — 3°, $n_{D20°}$ 1,44791 [6]).

---

[1]) Liebigs Annalen **278** (1894), 317; **296** (1897), 131.

[2]) Berl. Berichte **29** (1896), 905.

[3]) Ebenda **32** (1899), 818.

[4]) Americ. chem. Journ. **14** (1892), 203.

[5]) Tiemann u. Schmidt, loc. cit.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 21.

Für die beiden Isomeren gibt H. J. Prins[1] Konstanten an, die so stark von den von andern Forschern beobachteten Werten abweichen, daß Schimmel & Co.[2] glauben, daß hier stark mit Isopulegol verunreinigte oder verharzte Produkte vorgelegen haben.

Schon beim bloßen Lagern kann Citronellal tiefgehende Veränderungen erleiden, worauf bereits Labbé[3] hingewiesen hat. In einem Falle war dabei unter Selbsterhitzung auf 120° ein braunes Öl entstanden, das nach Isopulegol roch und folgende Konstanten aufwies[4]: d_{15° 0,9270, α_D — 1° 15′, n_{D20° 1,4724, S. Z. 1,8, E. Z. 2,7, E. Z. nach Acetylierung 108,3 = 32,4 % Isopulegol, löslich in jedem Vol. 90 %igen Alkohols. Der Gehalt an Citronellal betrug nur noch 1 %. Da auch der Isopulegolgehalt verhältnismäßig gering ist, so geht hieraus hervor, daß bei der spontanen Zersetzung in der Hauptsache Polymerisationsprodukte entstanden sind.

Citronellal ist ein einfach ungesättigter Aldehyd, der bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer, durch Zusatz von Essigsäure stets schwach sauer zu haltender Lösung wieder in Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, übergeht[5]. Auch bei phytochemischer Reduktion mit Hilfe von Hefe erhielten Neuberg und Mayer[6] aus Citronellal d-Citronellol. Wie Citral, so ist auch Citronellal sehr empfindlich gegen Alkalien und auch gegen Säuren; während aber Citral bei der Behandlung mit Alkali in Acetaldehyd und Methylheptenon gespalten wird, verharzt Citronellal. In Berührung mit Säuren bildet sich aus Citral unter Wasserabspaltung der Kohlenwasserstoff Cymol; Citronellal geht dagegen in eine sauerstoffhaltige Verbindung der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, Isopulegol[7] (vgl. S. 466), über, die mit dem durch Reduktion aus Pulegon entstehenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Pulegol, isomer ist und durch Oxydation ein in natürliches Pulegon umwandelbares Keton $C_{10}H_{16}O$, Isopulegon, liefert, dessen Semicarbazone nach Harries und Roeder[8] bei 173 (α-Modifikation) und 183° (β-Modifikation) schmelzen. Dieser Ringschluß des Citronellals zu Isopulegol erfolgt überaus leicht, so daß das käufliche Citronellal, wenigstens wenn es durch die Bisulfitverbindung

---

[1] Chem. Weekblad **14** (1917), 692.
[2] Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 143.
[3] Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 1023.
[4] Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[5] Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 906.
[6] Biochem. Zeitschr. **71** (1915), 174.
[7] Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 913; **30** (1897), 22.
[8] Berl. Berichte **32** (1899), 3367.

gereinigt wurde, stets Isopulegol enthält[1]). Die Umwandlung von Citronellal in Isopulegol verläuft nach Prins[2]) leicht bei der Behandlung dieses Aldehyds mit 85 bis 90 %iger Ameisensäure oder 80 %iger Phosphorsäure. Die Überführung in Isopulegol kann auch zur quantitativen Bestimmung von Citronellal benutzt werden. Vgl. hierüber im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Gegen Natriumbisulfit verhält sich Citronellal ähnlich wie Citral; außer der kristallisierten normalen Doppelverbindung mit einem Molekül $NaHSO_3$, in der das Bisulfit sich an die Aldehydgruppe angelagert hat, liefert es auch Hydrosulfonsäurederivate mit einem oder zwei Molekülen $NaHSO_3$, in denen eine Anlagerung an die Doppelbindung, im letzten Falle auch an die Aldehydgruppe stattgefunden hat[3]). Nur aus der erstgenannten Verbindung läßt sich Citronellal wiedergewinnen, während es aus den Hydrosulfonsäurederivaten weder durch Soda noch durch Alkalihydrat regeneriert werden kann. Mit neutralem Sulfit reagiert Citronellal ebenfalls unter Bildung eines nicht zerlegbaren Hydrosulfonsäurederivats, die Reaktion tritt aber nur ein, wenn man von Anfang an einen starken Kohlensäurestrom in das Gemisch einleitet oder allmählich eine andere Säure in genügender Menge hinzufügt. Dieses Verhalten des Citronellals kann zu seiner Trennung von Citral benutzt werden, das auch mit neutralem Sulfit ohne weiteres in Reaktion tritt; nur muß man Sorge tragen, daß das bei der Umsetzung frei werdende Natriumhydrat in dem Maße, wie es sich bildet, neutralisiert wird.

Eine weitere Trennungsmethode gründet sich darauf, daß Citronellal nur mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat reagiert, während Citral dies auch mit einer verdünnten Lösung tut[4]).

Da Methylheptenon auch mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat nicht reagiert, so ist damit gleichzeitig ein Weg zur Befreiung des Citronellals von etwa beigemengtem Methylheptenon gegeben[5]).

---

[1]) Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 825; Labbé, Bull. Soc. chim. III. 21 (1899), 1023.

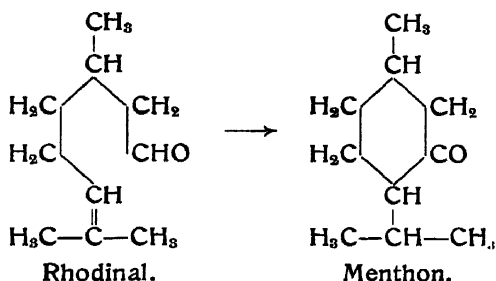
[2]) Chem. Weekblad 14 (1917), 627.

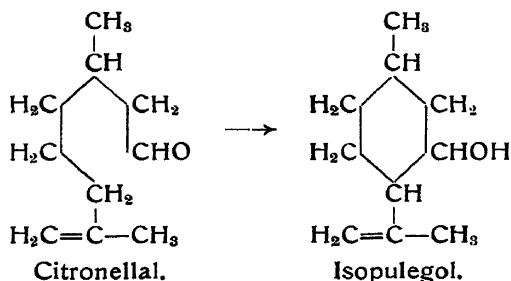
[3]) Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3305.

[4]) Tiemann, ebenda 32 (1899), 815.

[5]) Ebenda 834.

Ebenso wie beim Citronellol waren auch beim Citronellal die Meinungen lange Zeit darüber geteilt, ob in den Citronellalen verschiedener Herkunft völlig identische oder aber nur isomere Produkte vorliegen. Während u. a. Tiemann und Schmidt sowie Schimmel & Co. ersteres annahmen, traten Barbier und Bouveault[1]) für letztere Auffassung ein. Sie behaupten, daß das Citronellal aus Citronellöl eine andere Konstitution (die erste Formel, S. 517) hat als das durch Oxydation von Rosenöl-Citronellol dargestellte (die zweite Formel) und geben letzterer Verbindung den besonderen Namen „Rhodinal". Sie begründen ihre Auffassung damit, daß Rhodinal durch Umlagerung in Menthon übergeht,

```
        CH3                       CH3
        |                         |
        CH                        CH
      /    \                    /    \
  H2C        CH2            H2C        CH2
  |          |      ——>     |          |
  H2C        CHO            H2C        CO
      \                         \    /
        CH                        CH
        ||                        |
  H3C—C—CH3                 H3C—CH—CH3
    Rhodinal.                 Menthon.
```

während sich Citronellal in Isopulegol umlagert.

```
        CH3                       CH3
        |                         |
        CH                        CH
      /    \                    /    \
  H2C        CH2            H2C        CH2
  |          |      ——>     |          |
  H2C        CHO            H2C        CHOH
      \                         \    /
        CH2                       CH
        |                         |
  H2C=C—CH3                 H2C=C—CH3
   Citronellal.              Isopulegol.
```

Den Übergang des Rhodinals in Menthon hielten Tiemann und Schmidt[2]) für nicht erwiesen. Nach ihren Untersuchungen war das von Barbier und Bouveault beschriebene Rhodinalsemicarbazon ein Gemenge von racemischem Citronellal- mit wenig Isopulegonsemicarbazon, während das vermeintliche Menthonsemicarbazon die racemische Isopulegonverbindung ist.

---

1) Compt. rend. **122** (1896), 737; Bouveault u. Gourmand, ebenda **138** (1904), 1699; Bouveault, Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 458.

2) Berl. Berichte **30** (1897), 38.

Ferner sprach für die Einheitlichkeit des Citronellals die Tatsache, daß es ein konstant bei 84° schmelzendes Semicarbazon lieferte, das durch Umkristallisieren nicht in Komponenten von verschiedenen Schmelzpunkten gespalten werden konnte[1]).

Nach den Untersuchungen, die Harries und Himmelmann[2]) über das Verhalten des Citronellals und seiner Derivate gegen Ozon anstellten, ist jedoch nicht mehr daran zu zweifeln, daß sich das natürliche rechtsdrehende Citronellal aus einem Gemisch der beiden, eingangs durch die Formeln gekennzeichneten Verbindungen zusammensetzt.

Harries, der durch seine früheren Ozonisierungen zu diesem Schluß gekommen war, hatte versucht, das erwähnte Semicarbazon durch Umkristallisieren in die Komponenten zu spalten, es konnte aber keine Veränderung des Schmelzpunktes festgestellt werden. Als aber das Semicarbazon mit Ozon behandelt wurde, bildete sich ein Ozonid, das bei der Spaltung zwei Semicarbazone lieferte. Ferner entstanden dabei Ameisensäure, Kohlensäure und Acetonsuperoxyd. Die beiden Semicarbazone wurden identifiziert als Methyloctanonalmonosemicarbazon, das dem normalen oder echten Citronellal entspricht, und als das Semicarbazon des Halbaldehyds der γ-Methyladipinsäure, das sich vom Rhodinal ableitet. Hiernach berechnet sich das Mengenverhältnis vom Citronellal zum Rhodinal: 60 % Citronellal gegenüber 40 % Rhodinal.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Silberoxyd entsteht aus dem Citronellal die zugehörige, ölige Citronellsäure[3]), $C_{10}H_{18}O_2$. Energische Oxydation mit Permanganat, Chromsäure oder Ozon liefert die gleichen Produkte wie beim Citronellol, also Aceton und β-Methyladipinsäure[4]). Bei der Autoxydation im direkten Sonnenlicht bei Gegenwart von Sauerstoff liefert Citronellal nach Sernagiotto[5]) Essigsäure, β-Methylhexylsäure, Menthon, ein Keton $C_{10}H_{18}O$, Isopulegol, Aceton, β-Methyladipinsäure und Dioxycitronellsäure.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam geht Citronellal, wie bereits erwähnt, in Citronellol über. Zur technischen Darstellung von Citronellol, wozu die Hauptmenge des aus Citronellöl isolierten Citronellals verwendet wird, bedient man sich, wie bei

---

[1]) Harries, Liebigs Annalen **410** (1915), 1.
[2]) Berl. Berichte **41** (1908), 2187.
[3]) Semmler, Berl. Berichte **24** (1891), 208; **26** (1893), 2256.
[4]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 908.
[5]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) **24** (1915), 850.

Citronellol ausgeführt ist, als Reduktionsmittel des amalgamierten Aluminiums.

Mit Hydroxylamin bildet Citronellal ein flüssiges Oxim, das durch Wasserentziehung in das Nitril der Citronellsäure übergeht[1]); auch das Phenylhydrazon ist ölig. Das mit Semicarbazid entstehende Semicarbazon ist, soweit die bisherigen Beobachtungen zeigen, einheitlich und eignet sich gut zur Identifizierung des Citronellals; es scheidet sich quantitativ ab, wenn eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat geschüttelt wird. Die rohe Verbindung wird durch Umkristallisieren aus Chloroform und Ligroin in weißen, bei 82,5 bis 84° schmelzenden Blättchen erhalten[2]). Die racemische Form schmilzt bei 96°, das Thiosemicarbazon bei 54 bis 55°.

Wie Citral, so liefert auch Citronellal mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin eine Naphthocinchoninsäure[3]), die zum Nachweis zu benutzen ist; dargestellt wird sie in gleicher Weise, wie für die Verbindung des Citrals angegeben ist. Die rohe α-Citronellyl-β-naphthocinchoninsäure wird aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert, das erhaltene Chlorhydrat in Ammoniak gelöst und das Ammonsalz durch Essigsäure zerlegt; die so gereinigte Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 225°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht sie unter Kohlensäureabspaltung in das Citronellyl-β-naphthochinolin über, eine aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 53° kristallisierende Base.

Schneller als durch die Naphthocinchoninsäure kann Citronellal durch das Semicarbazon (s. o.) identifiziert werden.

Durch Kondensation von Citronellal mit Aceton entsteht Citronellylidenaceton, das ein bei 167° schmelzendes Semicarbazid-Semicarbazon liefert[4]). Die, wie unter Citral angegeben, dargestellte Citronellylidencyanessigsäure[5]) schmilzt bei 137 bis

---

[1]) Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2255.

[2]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 30 (1897), 34; Tiemann, ebenda 31 (1898), 3307.

[3]) Doebner, Berl. Berichte 27 (1894), 2025.

[4]) Rupe u. Lotz, Berl. Berichte 36 (1903), 2796; Rupe u. Schlochoff, ebenda 4377.

[5]) Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 824.

138° und liefert ein charakteristisches, schwer lösliches Natriumsalz, das auch zur Trennung von Citral benutzt werden kann.

Für die vor vielen Jahren von ihm hergestellte Citronellalphosphorsäure[1]) hat F. D. Dodge später auf Grund weiterer Arbeiten[2]) die Bezeichnung Isopulegolphosphinsäure vorgeschlagen. Sie ist eine starke, einbasische Säure und liefert eine Reihe wohldefinierter Salze. Smp. 181 bis 182°. Ihre Struktur ist noch recht unsicher. Jedenfalls ist die Isopulegolphosphinsäure ein charakteristisches Derivat des Citronellals.

Über die quantitative Bestimmung des Citronellals[3]) siehe im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle" sowie auch bei der Beschreibung von Citronellöl und dem Öl von *Eucalyptus citriodora*.

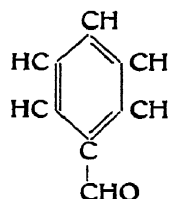
Cypral, $C_{12}H_{20}O$, nennt Odell[4]) einen neuen aliphatischen (?) Aldehyd, den er aus dem Öl des Holzes von *Taxodium distichum* Rich. gewann. Sdp. 182 bis 185° (35 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9469, α_D rechts, $n_{D20°}$ 1,5040. Die Molekularrefraktion deutete auf die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen hin.

B. Cyclische (aromatische) Aldehyde.

Benzaldehyd.

C_7H_6O. Mol.-Gew. 106.

Benzaldehyd ist ein öfter vorkommender Bestandteil ätherischer Öle. Er verdankt seine Existenz der Spaltung gewisser in den betreffenden Pflanzenteilen enthaltener Glucoside, die in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure zerfallen. Solche Glucoside sind Amygdalin, Laurocerasin, Prulaurasin und Sambunigrin.

CH
HC CH
HC CH
C
CHO

Das Bittermandelöl besteht fast ganz, Wildkirschenrindenöl und Kirschlorbeeröl größtenteils aus Benzaldehyd; außerdem ist dessen Vorkommen festgestellt worden im Champacaöl, Ceylon-Zimt- und Zimtblätteröl, Cassiaöl, Seychellen-Zimt- und Zimtblätteröl, im Öl der Rinde von

---

[1]) Americ. chem. Journ. 12 (1890), 553.

[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 37 (1915), 2756.

[3]) Vgl. auch Pfau, Perfum. Record 16 (1925), 183; Bericht von Schimmel & Co. 1926, 55.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. 33 (1911), 755.

Prunus sphaerocarpa, P. padus, im Indigoferaöl, römischen und französischen Cassieblütenöl, Neroliöl, Cajeputöl, Niaouliöl und im Patchouliöl.

Benzaldehyd oder seine Muttersubstanz, das Amygdalin, sind ferner enthalten in Teilen der folgenden Pflanzen: *Sambucus nigra, Chrysophyllum*-Arten, *Gymnema latifolium, Pygeum parviflorum, P. latifolium, Homalium tomentosum, Memecylon*-Arten, *Schleicheria trijuga, Anacyclus officinarum, A. pedunculatus, Pyrus foliosa, Davallia brasiliensis, Hydrangea Lindleyana, H. Thunbergii, Kageneckia angustifolia, K. oblonga, Lucuma deliciosa, L. mammosa, L. multiflora, Peraphyllum ramosissimum* u. anderen.

Die Blüten von *Prunus sphaerocarpa* und die Champignon-Arten *Psalliota campestris* und *P. arvensis* riechen nach Benzaldehyd. Fast immer ist neben Benzaldehyd auch Blausäure vorhanden (vgl. bei Blausäure, wo sich eine Zusammenstellung aller bei der Destillation Benzaldehyd und Blausäure liefernden Pflanzen befindet).

Als Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Benzaldehyds dient das im Steinkohlenteer enthaltene Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$. Man führt es entweder in Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, oder in Benzalchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, und diese Verbindungen dann weiter in Benzaldehyd über.

Benzaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit und hat den charakteristischen Geruch von zerkleinerten, angefeuchteten bittern Mandeln. Im Gegensatz zu dem blausäurehaltigen Bittermandelöl ist er verhältnismäßig unschädlich[1]). In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er leicht löslich; Wasser nimmt ihn im Verhältnis von etwa 1:200 auf. Sein Siedepunkt wird zu 179° angegeben. Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. sind seine Konstanten: Sdp. 177,3° (733 mm), 45° (5 mm), d_{15° 1,050 (1,0495)[2]) bis 1,055, $\alpha_D \pm 0°$, n_{D20° 1,544 bis 1,546, löslich in 8 Vol. 50-, 2,5 bis 3 Vol. 60- und 1 bis 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Von den zahlreichen Derivaten, die besonders durch Ausführung von Aldehyd- und Kondensationsreaktionen dargestellt

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 27.

[2]) Nach Treff [Zeitschr. f. angew. Chem. 39 (1926), 1307] ist das spez. Gewicht des chlorfreien Benzaldehyds ursprünglich 1,049; durch die schnell eintretende Oxydation liegt es aber meist höher.

worden sind, kommen für die Identifizierung hauptsächlich in Betracht: die Bisulfitverbindung, das bei 214° schmelzende Semicarbazon und das bei 156° schmelzende Phenylhydrazon.

Schon durch den Sauerstoff der Luft wird Benzaldehyd rasch zu Benzoesäure oxydiert, die, z. B. beim Aufbewahren des Aldehyds in nicht ganz gefüllten Flaschen, oft auskristallisiert. Ein Zusatz von 10 % Spiritus wirkt konservierend, ein geringerer beschleunigt die Oxydation[1]).

Durch Einwirkung des Lichts auf Benzaldehyd entsteht ein Trimeres des Benzaldehyds (Smp. 245 bis 246°) und ein isomeres Trimeres vom Smp. 144 bis 145°[2]). Bei der Autoxydation des Benzaldehyds bildet sich intermediär Benzoylwasserstoffsuperoxyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$.

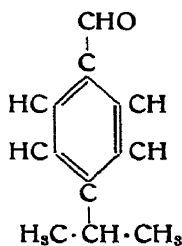
Wegen der Gefahr der Selbstentzündung des Benzaldehyds bei Transporten wird empfohlen, als Packmaterial statt der Holzwolle Kieselgur, Schamottemehl oder Kaolin zu verwenden.

Der künstliche Benzaldehyd enthält von seiner Darstellung her meist mehr oder minder große Mengen gechlorter Produkte, die seinen Geruch und Geschmack beeinträchtigen und ihn für feinere Parfümerien und zur Likörfabrikation ungeeignet machen. Durch sorgfältige Reinigung gelingt es, den Aldehyd vollständig chlorfrei zu machen. Von einem guten Präparat ist unbedingt zu fordern, daß es chlorfrei ist. Hierauf ist bei der Prüfung zu achten (vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle").

Cuminaldehyd.

$C_{10}H_{12}O$. Mol.-Gew. 148.

Cuminaldehyd (p-Isopropylbenzaldehyd, Cuminol) ist in ätherischen Ölen wiederholt beobachtet worden. Er bildet den Hauptbestandteil des Cuminöls und ist außerdem noch gefunden worden im Boldoblätteröl, Ceylon-Zimtöl, Cassieblütenöl, japanischen Pfefferöl, Myrrhenöl, den Ölen von *Eucalyptus haemastoma, E. hemiphloia, E. odorata, E. oleosa, E. populifera,* im Wasserschierlingöl und im Öl von *Prostanthera cineolifera.*

CHO
C
HC CH
HC CH
C
$H_3C \cdot CH \cdot CH_3$

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1895**, 47.

[2]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **44** (1911), 1558.

Der durch die Bisulfitverbindung gereinigte Aldehyd hat folgende Eigenschaften: Sdp. 235,5°, $d_{15°}$ 0,9818, $\alpha_D \pm 0°$[1]. Sdp. 232° (760 mm), 109,5° (13,5 mm)[2]; $d_{13°}$ 0,972[3].

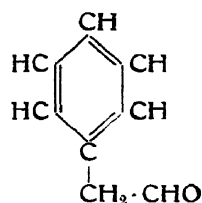
Das Semicarbazon des Cuminaldehyds schmilzt bei 210 bis 211°, das Phenylhydrazon bei 126 bis 127°, das Oxim bei 58 bis 59°; bei der Oxydation entsteht Cuminsäure vom Smp. 115°.

Ein Verfahren zur Gewinnung von p-Cuminaldehyd durch Synthese beruht nach L. Bert[4]) darauf, daß man, ausgehend vom Isopropylalkohol, p-Isopropylphenylglyoxylsäure mit Anilin erhitzt. Durch Umlagerung und Zersetzung des Reaktionsprodukts erhält man p-Cuminalanilin und hieraus den p-Cuminaldehyd.

Phenylacetaldehyd.

C_8H_8O. Mol.-Gew. 120.

Obwohl dieser Aldehyd als Bestandteil ätherischer Öle nicht nachgewiesen ist, sei er hier erwähnt, da er infolge seines hyazinthenartigen Geruchs in der Parfümerie Anwendung findet. Seine Darstellung kann auf verschiedene Weise erfolgen, meist geht man dabei von Phenyl-α-chlormilchsäure, Phenyl-α-brommilchsäure oder α-Bromstyrol aus.

CH
HC CH
HC CH
C
$CH_2 \cdot CHO$

Zehl[5]) benutzt zur Gewinnung als Ausgangsmaterial das Dibromid des Methylcinnamats. Eine interessante Synthese des Phenylacetaldehyds und einiger seiner Homologen hat Späth[6]) gefunden. Bei Einwirkung von Alkyl-(Aryl-)Magnesiumhaloiden auf Äthoxyacetal entstehen nebenbei Vinyläther, die beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure über den unbeständigen Vinylalkohol zum Aldehyd verseift werden. Die substituierten Phenylacetaldehyde sind angenehm riechende Körper, die gegen Säuren und Alkalien sehr empfindlich sind.

Reiner Phenylacetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von äußerst intensivem, an Hyazinthen erinnerndem Geruch. Auf die Haut gebracht, färbt er diese nach kurzer Zeit gelb.

---

[1]) Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1199.

[2]) Anschütz u. Reitter, Die Destillation unter vermindertem Druck. Bonn 1895. Seite 73.

[3]) Kopp, Liebigs Annalen 94 (1855), 319.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. 37 (1925), 1409.

[5]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 83 (1913), 805.

[6]) Monatsh. f. Chem. 36 (1915), 1; siehe auch ebenda 35 (1914), 332.

Radziszewski[1]) gibt für den Aldehyd folgende Konstanten an: Sdp. 205 bis 207°, d 1,085. Schimmel & Co. haben ermittelt: Sdp. 80° (11 mm), $d_{15°}$ 1,0315 bis 1,0521, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,52536 bis 1,53370, löslich in etwa 3 Vol. 70 %igen Alkohols.

Stobbe und Lippold[2]) bestimmten für reinen rektifizierten monomeren Phenylacetaldehyd Sdp. 88° (18 mm), $n_{D20°}$ 1,52204.

Bei der Reduktion mit Hilfe von Palladiumchlorür erhielten Skita und Ritter[3]) aus Phenylacetaldehyd beim Einleiten von Wasserstoff unter 5 Atmosphären Druck nicht unbedeutende Mengen Phenyläthylalkohol (Sdp. 108 bis 110°; $d_{18°}$ 1,038).

Phenylacetaldehyd oxydiert sich leicht zu Phenylessigsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure geht er in Benzoesäure über. Er neigt außerdem sehr dazu, sich zu polymerisieren[1]), und läßt sich daher nur schwierig unverändert aufbewahren. Bei seiner Untersuchung ist auf etwaigen Halogengehalt zu prüfen, der von den Ausgangsmaterialien herrühren und ein Zeichen ungenügender Reinheit sein würde (vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle").

Zur quantitativen Bestimmung von Phenylacetaldehyd nach der Bisulfitmethode benutzt man Kölbchen mit am Boden angeschmolzenem graduierten Rohr, da die nichtaldehydischen Teile sich am Boden ansammeln[4]).

Methylphenylacetaldehyd (α-Phenylpropionaldehyd), $\frac{CH_3}{C_6H_5}>CH \cdot CHO$, auch Hydratropaaldehyd genannt, hat die Konstanten: Sdp. 79 bis 80° (8 mm), $d_{15°}$ 1,0062, $n_{D20°}$ 1,51673. Sein Geruch ist stechend und liegt etwa zwischen dem des Acetophenons und dem des Phenylacetaldehyds.

Zimtaldehyd.

C_9H_8O. Mol.-Gew. 132.

Zimtaldehyd kommt vor im Öl von *Cinnamomum Burmanni*, im Ceylon-Zimtöl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, japanischen Zimtöl, Cassiaöl, Myrrhenöl, im Öl von *Ceanothus velutinus, Mela-*

---

[1]) Berl. Berichte **9** (1876), 372.

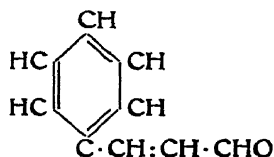
[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **90** (1914), 277.

[3]) Berl. Berichte **43** (1910), 3393.

[4]) Reclaire, Perfum. Record **14** (1921), 341. Siehe auch unter „Chemische Prüfungsmethoden".

leuca bracteata und im Patchouliöl. Das im Wurzelstock von *Nuphar luteum* enthaltene Alkaloid Nupharin liefert mit Silicowolframsäure ein Salz, das durch Barytwasser unter Abspaltung von Zimtaldehyd zersetzt wird. Zimtaldehyd wird durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd gewonnen.

CH
HC CH
HC CH
C·CH:CH·CHO

Er bildet eine gelbe Flüssigkeit von charakteristischem Zimtölgeruch, die sich nach den von Schimmel & Co. an eigenen Präparaten gemachten Feststellungen folgendermaßen verhält:

Sdp. bei Atmosphärendruck etwa 252° unter teilweiser Zersetzung, 128 bis 130° (20 mm), 118 bis 120° (10 mm), $d_{15°}$ 1,054 bis 1,058, $\alpha_D \pm 0°$; sein Brechungsindex, $n_{D20°}$ 1,61949[1]), ist der höchste bei ätherischen Ölen beobachtete. Bei starker Abkühlung erstarrt der Aldehyd zu einer festen, hellgelben Masse, die bei —7,5° wieder schmilzt. Er löst sich in etwa 25 Vol. 50 %igen Alkohols u. m., ferner in etwa 7 Vol. 60- und in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols; in Petroläther ist er so gut wie unlöslich.

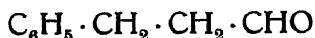
Zimtaldehyd reagiert sowohl mit saurem, als auch mit neutralem Sulfit. Bei der Abscheidung durch die Bisulfitverbindung ist ein Überschuß an Bisulfitlauge zu vermeiden, da sich bei der Einwirkung eines zweiten Moleküls Bisulfit die wasserlösliche Verbindung $C_6H_5 \cdot C_2H_3(SO_3Na) \cdot CH(OH)SO_3Na$ bildet. Sonstige, für die Identifizierung geeignete Derivate sind das Semicarbazon, Smp. 208°, das Phenylhydrazon, Smp. 168°, das p-Bromphenylhydrazon, Smp. 143°, und die schon durch Einwirkung von Luftsauerstoff entstehende Zimtsäure, die bei weiterer Oxydation in Benzaldehyd und Benzoesäure übergehen kann.

Durch katalytische Hydrierung mit Hilfe von Platin oder Palladium wird Zimtaldehyd stufenweise zu Hydrozimtaldehyd und Phenylpropylalkohol (Hydrozimtalkohol) reduziert[2]), während bei Anwendung von aktiviertem Magnesium oder Aluminiumäthylat Zimtalkohol (s. S. 451) entsteht. Dieser Alkohol wird auch gebildet, wenn man Zuckerlösung mit Hefe in Gärung versetzt und dann Zimtaldehyd zufügt[3]).

[1]) Brühl, Liebigs Annalen 235 (1886), 18, 31.
[2]) Skita, Berl. Berichte 48 (1915), 1486, 1685.
[3]) Róna, Biochem. Zeitschr. 67 (1914), 137.

Bei künstlich dargestelltem Zimtaldehyd ist darauf zu achten, daß die Präparate vollkommen chlorfrei sind, da ein Chlorgehalt ein Zeichen von ungenügender Reinheit ist. Über den Nachweis von Chlor sowie über die quantitative Bestimmung von Zimtaldehyd vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Hydrozimtaldehyd (Phenylpropylaldehyd)

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$

ist im Ceylon-Zimtöl gefunden worden. Er riecht angenehm blumenartig, etwas an Jasmin und Flieder erinnernd. Sdp. 221 bis 224° (744 mm), 104 bis 105° (13 mm); d_{15° 1,03; löslich in etwa 2 Vol. 70 %igen Alkohols; Oxim, Smp. 93 bis 94,5°; Semicarbazon, Smp. 127°. Er geht beim Stehen an der Luft in Hydrozimtsäure über und entsteht durch katalytische Reduktion aus Zimtaldehyd (s. diesen).

Außer den eben erwähnten aromatischen Aldehyden sind noch eine Reihe anderer aufzuführen, die im Benzolkern durch Hydroxyl oder Alkoxyl substituiert sind. Obwohl sehr verbreitet, kommen sie doch meist nur in geringer Menge in Pflanzen vor. Infolge ihrer wertvollen Eigenschaften als Riechstoffe werden die meisten von ihnen auch synthetisch dargestellt, worüber eine reichhaltige Patentliteratur existiert.

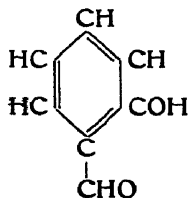
Salicylaldehyd.

$C_7H_6O_2$. Mol.-Gew. 122.

Salicylaldehyd (o-Oxybenzaldehyd) findet sich in kleinen Mengen im Cassiaöl, ferner im Öl von *Spiraea*-Arten (*S. ulmaria, S. filipendula, S. digitata, S. lobata*), in den Blättern von *Homalium tomentosum*, in *Cordia asperrima* (?) und im Öl von *Crepis foetida*. Als schädlichen Bestandteil des Ackerbodens will Skinner[1]) den Salicylaldehyd in Böden aus verschiedenen Teilen der Vereinigten Staaten nachgewiesen haben.

CH
HC CH
HC COH
C
CHO

Seine Darstellung geschah früher durch Oxydation des Salicylalkohols, der durch Spaltung des in den Weidenrinden

---

[1]) Chem. Ztg. 37 (1913), 1485.

enthaltenen Glucosids Saligenin entsteht; jetzt gewinnt man ihn nach der bekannten Synthese von Reimer und Tiemann[1]) durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenol.

Nach Loomis[2]) erhält man Salicylaldehyd, indem man saures bordisalicylsaures Natrium mit Natriumamalgam in Gegenwart von Natriumsulfit oder -bisulfit behandelt.

Nach den Angaben eines andern amerikanischen Patents[3]) werden Salicylaldehyd und Salicylsäure gewonnen, wenn man o-Kresoldämpfe in Gegenwart eines Metalloxydes als Katalysator mit einem Sauerstoff enthaltenden Gase oxydiert.

Salicylaldehyd siedet nach Perkin[4]) bei 197°, hat das spezifische Gewicht d_{15° 1,1698 und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in geringer Menge auch in Wasser; letztere Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt.

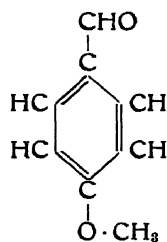
Sowohl die Phenolnatur (Löslichkeit in Alkali), als auch der Aldehydcharakter (Bisulfitverbindung) können zur Isolierung benutzt werden. Bei der Reduktion entsteht Saligenin, Smp. 86°, bei der Oxydation Salicylsäure, Smp. 155 bis 156°. Das Oxim schmilzt bei 57°, das Phenylhydrazon bei 96°, das p-Bromphenylhydrazon bei 171 bis 172°. Mit Wasserstoffpersulfid bildet Salicylaldehyd o-Oxyphenylcarbithiosäure.

Von besonderer Wichtigkeit ist der Salicylaldehyd dadurch, daß er als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Cumarin dient.

Anisaldehyd.

$C_8H_8O_2$. Mol.-Gew. 136.

CHO
C
HC CH
HC CH
C
O·CH₃

Der auch unter dem Namen Aubépine bekannte Anisaldehyd (p-Methoxybenzaldehyd) entsteht durch Oxydation von Anethol und wird daher besonders in alten anetholhaltigen Ölen, wie Anis-, Sternanis- und Fenchelöl aufgefunden. Nachgewiesen ist er ferner im Extrakt der Tahiti-Vanille, im römischen und französischen Cassieblütenöl, im Öl von *Pelea madagascarica, Barosma venustum* und *Boswellia serrata.* Der Geruch der Blüten von Goldlack, *Crataegus oxyacantha, Pirus*

[1]) Berl. Berichte 9 (1876), 824.
[2]) Am. Pat. 1427400.
[3]) Am. Pat. 1380277.
[4]) Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1200.

communis, Sorbus aucuparia, Viburnum tinus und *Erica arborea* läßt vermuten[1]), daß auch in diesen Anisaldehyd vorkommt, doch ist der chemische Beweis hierfür noch nicht erbracht.

Die künstliche Darstellung erfolgt durch Oxydation von Anethol mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung oder durch Methylierung von p-Oxybenzaldehyd; auch p-Kresolmethyläther dient als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Anisaldehyd. Das durch die Bisulfitverbindung gereinigte Produkt ist eine farblose bis gelbe, bei 248° (korr.)[2]) siedende Flüssigkeit, die im Geruch dem blühenden Weißdorn *(Crataegus oxyacantha)* ähnelt. An im Großbetrieb hergestellten Produkten haben Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet: Sdp. 106 bis 107° (5 mm), $d_{15°}$ 1,127 bis 1,130, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,571 bis 1,575, löslich in 7 bis 8 Vol. 50 %igen Alkohols, löslich in etwa 300 Teilen Wasser mit geringer Opalescenz. Der Erstarrungspunkt des Anisaldehyds liegt um 0° herum. Der Aldehyd kann charakterisiert werden durch Oxydation zu Anissäure (Smp. 184°), in die er bei unzweckmäßiger Aufbewahrung schon leicht von selbst übergeht; ferner durch Überführung in das Semicarbazon, Smp. 203 bis 204°, oder in die Oxime, von denen die eine Modifikation bei 63°, die andere bei 132° schmilzt. Das p-Bromphenylhydrazon besteht aus weißen Blättchen vom Smp. 150°, Anisaldehyd-1,4,5-xylylhydrazon bildet gelbliche Blättchen vom Smp. 117°, das Piperylhydrazon des Anisaldehyds schmilzt bei 54°.

Im Handel vorkommender „kristallisierter Anisaldehyd" ist ein Gemenge von anisaldehydschwefligsaurem Natrium und Soda. Es enthält etwa 50 % Anisaldehyd und löst sich in etwa 60 Teilen Wasser.

p-Methoxyzimtaldehyd.

$C_{10}H_{10}O_2$. Mol.-Gew. 162.

p-Methoxyzimtaldehyd (p-Cumaraldehydmethyläther) ist von Daufresne[3]) im Esdragonöl gefunden worden. Die Konstanten

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 16. — Verschaffelt, Chem. Weekblad 1908, Nr. 25, 1; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 167; Chem. Zentralbl. 1911, II. 281.

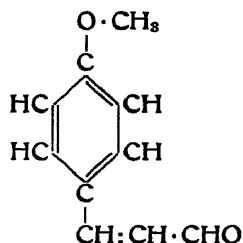
[2]) Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1200.

[3]) Etude de l'essence d'estragon et de quelques dérivés de l'estragol. Thèse, Paris 1909; Compt. rend. 145 (1907), 875; Bull. des Sciences pharmacologiques, Januar 1908, 11; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 31.

sind folgende: Sdp. 170° (14 mm), $d_{0°}$ 1,137. Das Semicarbazon schmilzt bei 222°, das Oxim bei 154°.

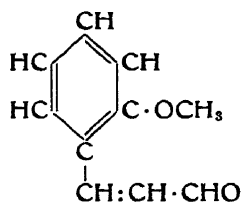
Die Bisulfitverbindung ist ziemlich schwer zerlegbar. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (in saurer Lösung) entsteht Anissäure, während die Oxydation mit Silberoxyd zur Bildung von p-Methoxyzimtsäure (Smp. 170°) führt.

Der Aldehyd ist identisch mit dem nach Scholtz und Wiedemann[1]) auf synthetischem Wege dargestellten Produkt.

O·CH₃ | C; HC CH; HC CH; C | CH:CH·CHO

o-Methoxyzimtaldehyd.

$C_{10}H_{10}O_2$. Mol.-Gew. 162.

o-Methoxyzimtaldehyd (o-Cumaraldehydmethyläther) kommt bisweilen im chinesischen Zimtcassienöl[2]) als Stearopten vor und scheidet sich in fester Form aus den Nachläufen von Cassiaöl aus. Smp. 45 bis 46°; Sdp. etwa 295° unter teilweiser Zersetzung, 160 bis 161° bei 12 mm. Er färbt die Haut intensiv gelb und ist sehr zersetzlich, selbst bei Ausschluß von Luft und Licht. Oxydation mit Permanganat führt zu o-Methoxybenzoesäure, Smp. 99°, die durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Salicylsäure übergeht. Mit Silberoxyd bildet sich β-Methylcumarsäure vom Smp. 182 bis 183°. Das Oxim schmilzt bei 125 bis 126°, das Phenylhydrazon bei 116 bis 117°.

CH; HC CH; HC C·OCH₃; C | CH:CH·CHO

Vanillin.

$C_8H_8O_3$. Mol.-Gew. 152.

Das Vanillin, der Methyläther des Protocatechualdehyds, ist im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet, wird aber meist nur in sehr geringen Mengen angetroffen. In freiem Zustande scheint es nicht von Anfang an in den Pflanzen enthalten zu sein, sondern bildet sich wahrscheinlich erst durch Fermentierung

---

[1]) Berl. Berichte 36 (1903), 853.

[2]) Bertram u. Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. II. 51 (1895), 316.

aus einem Glucosid. Der Aldehyd ist der charakteristische Bestandteil der Vanilleschoten. Außerdem wurde er in den Blüten von *Gymnadenia albida, Nigritella suaveolens,* im Harz einer *Styrax*-Art aus Peru, im Öl von *Spiraea ulmaria,* im Perubalsamöl, im Guajakharz, Nelkenöl, Pastinakwurzelöl, im Cabureibabalsam und Baumwollkrautöl aufgefunden. Vanillin scheint in der Holzsubstanz vieler Pflanzen vorzukommen und kann oft, eventuell nach vorheriger entsprechender Behandlung des Pflanzenmaterials, durch den charakteristischen, angenehmen Geruch erkannt werden. Von Pflanzen oder Pflanzenmaterial, in denen sein Vorkommen nachgewiesen oder anzunehmen ist, sind weiterhin zu nennen: Siam-Benzoeharz, Asa foetida, Umbelliferen-Opopanax, das Überwallungsharz von Lärchen und Zirbelkiefern, Maté-Tee, Kartoffelschalen und -Blüten, frische Lindenrinde, Buchenrinde, Kork, Dahlienknollen, Spargelsprossen, Schwarzwurzelblüten, roher Rübenzucker und Wasserextrakt des Samens von *Lupinus albus.* Auch in den bei der Cellulosefabrikation abfallenden Sulfitlaugen, sowie durch Erhitzen von Holzmehl mit Wasser unter Druck auf 180° kann Vanillin in kleinen Mengen erhalten werden.

```
      CHO
       |
       C
     /   \\
  HC       CH
   |       ||
  HC       C·O·CH3
     \\   /
       C
       |
       OH
```

Sullivan[1]) will Vanillin im Erdboden, in Weizenkeimlingen und Weizenkörnern, in moderndem Eichenholz, im Fruchtfleisch und in den Fruchtschalen der Ananas und in mit heißem Wasser erhaltenen Auszügen von Rasengras nachgewiesen haben, jedoch wird ein exakter chemischer Beweis dafür nicht angegeben.

Wegen seines angenehmen Geruchs wird Vanillin als Ersatz für Vanille, besonders in der Konditorei, Schokoladenfabrikation und Nahrungsmittelindustrie in noch immer steigenden Mengen gebraucht. Die zuerst angewandte künstliche Darstellung aus dem Kambialsaft der Coniferen[2]) wurde sehr bald durch billigere Verfahren ersetzt. Heute kommen als Ausgangsmaterial für die Vanillinfabrikation Isoeugenol, Protocatechualdehyd und Guajacol in Frage[3]).

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 919.

[2]) Tiemann u. Haarmann, Berl. Berichte 7 (1874), 613. D.R.P. 576, 27992.

[3]) Auf die in Anwendung gekommenen Verfahren kann hier nur in aller Kürze eingegangen werden. Ausführlicheres findet sich bei Ullmann, Encyclo-

Bei der zunächst versuchten Oxydation des Eugenols aus Nelkenöl mit Permanganat[1]) oder mit Ozon[2]) waren die Ausbeuten ungenügend, die sich aber bedeutend besserten, als man das Eugenol in Isoeugenol umlagerte, dieses acetylierte und das Acetat mit Chromsäure oxydierte[3]). Hierbei ist ein Zusatz von Sulfanilsäure[4]) oder einer aromatischen Aminocarbonsäure[5]) vorteilhaft. Aus dem entstandenen Acetvanillin wird das Vanillin durch Verseifung gewonnen.

Die Ozonisierung des Isoeugenols nimmt man nach Spurge[6]) in Gegenwart von Bisulfitlösung vor, durch die das gebildete Vanillin sofort gebunden wird. Über die bei der Ozonisierung günstigste Temperatur und Konzentration des Ozons sind eingehende Versuche angestellt worden[7]). Auch die elektrolytische Oxydation des Isoeugenols zu Vanillin ist verschiedentlich versucht worden[8]).

Von Safrol ausgehend kann man über Isosafrol, Heliotropin und Dichlorpiperonalchlorid[9]) zum Protocatechualdehyd gelangen, der bei der Methylierung[10]) Vanillin gibt.

Endlich wird auch Guajacol als Ausgangsmaterial für die Vanillinfabrikation benutzt, wie zahlreiche Patente dartun. Man kondensiert z. B. Guajacol und Formaldehyd mit p-Nitrosodimethylanilin und spaltet aus der erhaltenen p-Aminodimethylanilin-Verbindung das Vanillin ab[11]). Nach dem neuesten Verfahren der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation[12]) gewinnt man Vanillin,

---

pädie der technischen Chemie, Bd. 9 (1921), S. 587 ff. Vgl. auch einen Artikel von P. May in Perfum. Record 15 (1924), 351, in dem die wichtigsten Gewinnungsarten des Vanillins beschrieben werden.

[1]) Erlenmeyer, Berl. Berichte 9 (1876), 273; Tiemann, ebenda 422.

[2]) Verley, D. R. P. 97620.

[3]) Haarmann & Reimer, D. R. P. 57568.

[4]) Franz Fritzsche & Co., D. R. P. 207702.

[5]) Sievers, Givaudan & Co., Schweiz. Pat. 89053.

[6]) D. R. P. 192565.

[7]) Briner, Patry u. de Luserne, Helvet. chim. acta 7 (1924), 62.

[8]) Fichter u. Christen, Helvet. chim. acta 8 (1925), 334; Schweiz. Pat. 108703.

[9]) Fittig u. Remsen, Liebigs Annalen 159 (1871), 147. — Schimmel & Co., D. R. P. 165727.

[10]) Bertram, D. R. P. 63007. — Sommer, D. R. P. 122851.

[11]) Engl. Pat. 161679.

[12]) Engl. Pat. 219676.

aus einem Glucosid. Der Aldehyd ist der charakteristische Bestandteil der Vanilleschoten. Außerdem wurde er in den Blüten von *Gymnadenia albida, Nigritella suaveolens,* im Harz einer *Styrax*-Art aus Peru, im Öl von *Spiraea ulmaria,* im Perubalsamöl, im Guajakharz, Nelkenöl, Pastinakwurzelöl, im Cabureibabalsam und Baumwollkrautöl aufgefunden. Vanillin scheint in der Holzsubstanz vieler Pflanzen vorzukommen und kann oft, eventuell nach vorheriger entsprechender Behandlung des Pflanzenmaterials, durch den charakteristischen, angenehmen Geruch erkannt werden. Von Pflanzen oder Pflanzenmaterial, in denen sein Vorkommen nachgewiesen oder anzunehmen ist, sind weiterhin zu nennen: Siam-Benzoeharz, Asa foetida, Umbelliferen-Opopanax, das Überwallungsharz von Lärchen und Zirbelkiefern, Maté-Tee, Kartoffelschalen und -Blüten, frische Lindenrinde, Buchenrinde, Kork, Dahlienknollen, Spargelsprossen, Schwarzwurzelblüten, roher Rübenzucker und Wasserextrakt des Samens von *Lupinus albus.* Auch in den bei der Cellulosefabrikation abfallenden Sulfitlaugen, sowie durch Erhitzen von Holzmehl mit Wasser unter Druck auf 180° kann Vanillin in kleinen Mengen erhalten werden.

CHO
C
HC CH
HC C·O·CH_3
C
OH

Sullivan[1]) will Vanillin im Erdboden, in Weizenkeimlingen und Weizenkörnern, in moderndem Eichenholz, im Fruchtfleisch und in den Fruchtschalen der Ananas und in mit heißem Wasser erhaltenen Auszügen von Rasengras nachgewiesen haben, jedoch wird ein exakter chemischer Beweis dafür nicht angegeben.

Wegen seines angenehmen Geruchs wird Vanillin als Ersatz für Vanille, besonders in der Konditorei, Schokoladenfabrikation und Nahrungsmittelindustrie in noch immer steigenden Mengen gebraucht. Die zuerst angewandte künstliche Darstellung aus dem Kambialsaft der Coniferen[2]) wurde sehr bald durch billigere Verfahren ersetzt. Heute kommen als Ausgangsmaterial für die Vanillinfabrikation Isoeugenol, Protocatechualdehyd und Guajacol in Frage[3]).

---

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 919.

[2]) Tiemann u. Haarmann, Berl. Berichte 7 (1874), 613. D.R.P. 576, 27992.

[3]) Auf die in Anwendung gekommenen Verfahren kann hier nur in aller Kürze eingegangen werden. Ausführlicheres findet sich bei Ullmann, Encyclo-

phenylhydrazon, Smp. 148°[1]), und das p-Nitrophenylhydrazon, Smp. 223°[1]).

Durch kräftige Oxydation wird das Vanillin in Vanillinsäure, Smp. 207°, übergeführt; durch mildere Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Persulfat oder auch durch Einwirkung des Lichts entsteht Dehydrodivanillin $[C_6H_2(CHO)(OCH_3)(OH)]_2$, Smp. 305°. Die sich in Lösungen von Vanillin in Alkohol und Glycerin bildende kristallinische Abscheidung ist nach Dodge[2]) Vanillin-Glycerid (Smp. 160 bis 162°), eine Verbindung, die durch Wasser wieder in ihre Komponenten gespalten wird.

Zahlreich sind die Farbreaktionen, die mit Vanillin erhalten und oft zu seinem Nachweis herangezogen werden. Es wird aber nicht immer berücksichtigt, daß auch andere Verbindungen ähnliche Färbungen geben, und daß Verunreinigungen die Farbtöne beeinflussen. Am bekanntesten ist die Reaktion mit Phloroglucin und Salz- oder Schwefelsäure, durch die mit bestimmten Klassen organischer Verbindungen typische Färbungen hervorgerufen werden. Nach Häussler[3]) sollen sich mit Hilfe von Phloroglucin noch 0,000005 g Vanillin durch deutliche Rosafärbung und mit p-Phenylendiaminchlorhydrat noch 0,0000005 bis 0,0000008 g Vanillin durch schwache Gelbfärbung beim Eindunsten nachweisen lassen.

Zum mikrochemischen Nachweis des Vanillins zieht Nessler[4]) sein Verhalten bei der Sublimation mit heran; es bildet sich dabei ein Beschlag von Tröpfchen, an deren Rande Aggregate von mehr oder weniger deutlichen Prismen entstehen, die zu weiteren Reaktionen benutzt werden. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich aber das Sublimationsverfahren nicht, da sich beim längeren Erhitzen auf 105° aus dem Vanillin nicht flüchtige Zersetzungsprodukte bilden[5]).

Mit alkoholischer oder wäßriger Zehntel- oder Halbnormal-Kalilauge läßt sich Vanillin nur ganz annähernd quantitativ bestimmen, da der Farbenumschlag mit Phenolphthalein schlecht zu erkennen ist: die anfangs farblose alkoholische Lösung wird beim Titrieren schließlich tief gelb und nimmt dann am Ende der Reaktion einen schwach rötlichen Farbenton an[6]).

---

[1]) Phillips, Analyst 48 (1823), 367.

[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 44 (1922), 1405.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 53 (1914), 363, 691.

[4]) Chem. Zentralbl. 1901, II. 601.

[5]) Wichmann, Journ. Ass. offic. agric. Chem. 4 (1921), 479; Bericht von Schimmel & Co. 1922, 106.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1915, 55; 1923, 111.

Über die quantitative Bestimmung des Vanillins vgl. das Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Die mitunter beobachteten epidemieartig aufgetretenen Vergiftungen nach dem Genuß von Speisen, die mit Vanille oder Vanillin zubereitet waren, sind niemals durch das ungiftige Vanillin[1]) verursacht worden. Wahrscheinlich hat es sich in den meisten Fällen um Paratyphosen[2]) gehandelt.

Vanillin kommt häufig verfälscht in den Handel; als Fälschungsmittel sind bisher darin nachgewiesen worden: Acetisoeugenol, Antifebrin, Benzoesäure, Salicylsäure, Cumarin, Terpinhydrat, Weizengrieß, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Zucker. Für die Prüfung kommen in erster Linie sein Schmelzpunkt, die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther und sein Verhalten gegen Bisulfit in Frage. Aus der Bisulfitlösung wird das Vanillin am besten so regeneriert, daß man die Lösung ansäuert, zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten ausäthert.

p-Methoxysalicylaldehyd (2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd) = o-Vanillin $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CHO$ ist im Chlorocodonwurzelöl und im Öl der Wurzeln von *Decalepis Hamiltonii* nachgewiesen worden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 41°, der des Oxims bei 137 bis 138°.

Methylvanillin (Dimethylprotocatechualdehyd) ist im Öl von *Cymbopogon javanensis* nachgewiesen worden. Smp. 42°; Sdp. etwa 270°; d 1,151; n 1,551. Das Phenylhydrazon schmolz bei 110 bis 112°.

Bourbonal, Verovanil, Vanaldol (Protocatechualdehyd-m-äthyläther) bildet im reinen Zustande nach Umkristallisieren aus Wasser Schüppchen vom Smp. 77,5°. Gemische von Bourbonal und Vanillin sind unter verschiedenen Namen (Bourvanil, Vanillodine) im Handel.

Heliotropin.

$C_8H_6O_3$. Mol.-Gew. 150.

Diese auch unter dem Namen Piperonal bekannte Verbindung ist der Methylenäther des Protocatechualdehyds. Sie ist nur in ganz geringen Mengen im Blütenöl von *Spiraea*

---

[1]) Preuße, Zeitschr. f. physiolog. Chem. 4 (1880).

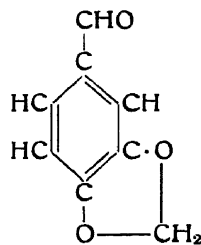
[2]) Gersbach, Klin. Wochenschr. 3 (1924), 1278; Bericht von Schimmel & Co. 1925, 127.

ulmaria, Robinia pseudacacia und im Öl von *Monarda fistulosa* (?) nachgewiesen worden.

Das von Busse[1]) vermutete Vorkommen in den Früchten einiger Vanillearten ist noch sehr zweifelhaft[2]). Ebenso ist nichts darüber bekannt, ob der Heliotropingeruch mancher Blüten, z. B. der des Heliotrops, auf das Vorhandensein von Heliotropin zurückzuführen ist.

Als Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Piperonals diente früher Piperin, jetzt wird es auf wesentlich billigere Weise durch Oxydation von Isosafrol mit Chromsäure oder mit Ozon[3]) erhalten.

Heliotropin bildet farblose, glänzende, heliotropartig riechende Kristalle, die bei 35 bis 36° schmelzen und bei 263° sieden. In Alkohol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, schwer in kaltem Wasser, leichter in siedendem; aus heißem Wasser kann es in zolllangen Kristallen erhalten werden. Bei etwa 12° löst es sich in Wasser im Verhältnis von etwa 2 : 1000. In Glycerin ist es sehr wenig löslich, etwas besser in Paraffinöl, verhältnismäßig leicht (etwa 6 %) dagegen in Olivenöl; in 70 %igem Alkohol löst es sich bei einer Temperatur von + 10° zu etwa 5 %.

```
     CHO
      |
      C
    /   \\
 HC       CH
 HC       C·O
    \\   /    |
      C      |
      |      |
      O-----CH2
```

Als Aldehyd vereinigt sich Heliotropin mit Bisulfit. Durch Reduktion entsteht Piperonylalkohol, Smp. 51°, durch Oxydation Piperonylsäure, Smp. 227,5 bis 228°. Andere Derivate sind die Monobromverbindung, Smp. 129°, die Mononitroverbindung, Smp. 94,5°, das Anilid, Smp. 65°, das Thiosemicarbazon, Smp. 185°, das Semicarbazon, Smp. 224 bis 225°, das p-Bromphenylhydrazon, Smp. 155°, und das Piperylhydrazon, Smp. 65 bis 67°.

Wird Heliotropin unter Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in Acetanhydrid gelöst, so erhält man, nach Blanksma[4]), Piperonylidendiacetat, farblose Krystalle vom

---

[1]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 15 (1898 bis 1899), 108.

[2]) Walbaum, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 649; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 141.

[3]) Nagai, Journ. chem. Soc. 122 (1922), I. 839. — Briner, v. Tscharner u. Paillard, Helvet. chim. acta 8 (1925), 406.

[4]) Chem. Weekblad 7 (1910), 713.

Smp. 80°, die auch in einer sehr labilen, bei 51° schmelzenden Modifikation auftreten.

Verrührt man eine Lösung von Piperonal in Aceton mit Wasser und versetzt die Emulsion mit 40 %iger Natronlauge, so bildet sich Piperonalaceton[1]) vom Smp. 107 bis 108°. Durch Schütteln einer Lösung von Piperonalaceton mit Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck in Gegenwart von kolloidalem Palladium bildet sich Piperonylaceton (Smp. 55°, Sdp. 164 bis 165° bei 12 mm), das einen charakteristischen, angenehmen Blumengeruch besitzt.

α-Homoheliotropin, das bereits von Semmler und Bartelt[2]) und auch von Harries und Adam[3]) über das Safrolozonid dargestellt worden war, gewann Nagai[4]), indem er Safrol in einem Gemisch von 1 Vol. Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan oder Chloroform und 3 Vol. Petroläther mit 2- bis 3 %igem Ozon behandelte. Durch Rühren der Eisessiglösung des Ozonids mit Wasser und Zinkstaub wurde der Aldehyd in einer Ausbeute von 60 bis 65 % erhalten. α-Homoheliotropin, ein hellgelbes, heliotropinähnlich riechendes, leicht verharzendes Öl, hatte die Konstanten: Sdp. 131 bis 133° (8 mm), $d_{4°}^{15°}$ 1,2654, $n_{D18°}$ 1,5547, Oxim, Smp. 119°, Semicarbazon, Smp. 175 bis 176°, Phenylhydrazon, Smp. 176°.

Erwähnenswert ist auch, daß dem Heliotropin antipyretische und antiseptische Eigenschaften zukommen, und daß es als Gegenmittel bei Strychninvergiftungen dienen kann.

Heliotropin muß an einem kühlen, dunklen Orte aufbewahrt werden, da es sich unter dem Einfluß von Licht und Luft allmählich unter Gelb- bis Braunwerden zersetzt[5]).

Zur Prüfung auf Verfälschungen (eine solche mit Terpinhydrat ist kürzlich beobachtet worden) kann man, außer dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit, auch das Verhalten des Piperonals gegen Bisulfit heranziehen, mit dem es leicht in Reaktion tritt.

---

[1]) Berl. Berichte 49 (1916), 675.
[2]) Ebenda 41 (1908), 2751.
[3]) Harries, Untersuchungen über Ozon. Berlin 1916, S. 390.
[4]) Journ. Faculty of Engin., Tokyo Imper. University 13 (1923), 189.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 132.

C. Alicyclische (hydroaromatische) Aldehyde.

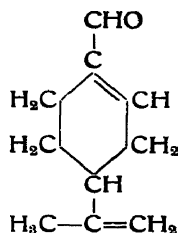
Das Vorkommen dieser Klasse von Aldehyden in ätherischen Ölen tritt gegenüber dem anderer Bestandteile sehr zurück.

Perillaaldehyd.

(Dihydrocuminaldehyd.)

$C_{10}H_{14}O$. Mol.-Gew. 150.

Dieser Aldehyd ist in linksdrehender Modifikation aus dem Öl von *Perilla nankinensis,* in rechtsdrehender Form aus dem Öl von *Hernandia peltata* (Faux camphrier) isoliert worden. Er hat einen cuminartigen Geruch und die Eigenschaften[1]: Sdp. 91° (4,5 mm), 104° (9 mm), 235 bis 237° (750 mm), $d_{20°}$ 0,9645, $d_{15°}$ 0,9685, α_D — 146°, $[\alpha]_D$ — 150,7°, $n_{D20°}$ 1,50693. Semmler und Zaar[2]) fanden für Perillaaldehyd die Konstanten: Sdp. 104 bis 105° (10 mm), $d_{18°}$ 0,9617, $[\alpha]_D$ — 146°, n_D 1,50746, Mol.-Refr. 46,40 (ber. f. $C_{10}H_{14}O/\overline{2}$ 45,52). Das Semicarbazon schmilzt bei 199 bis 200°, das linksdrehende Oxim hat den Schmelzpunkt 102°, das Phenylhydrazon schmilzt bei 107,5°. Sowohl mit aufgeschlämmtem Silberoxyd als auch mit Hilfe von Beckmannscher Chromsäurelösung wird der Aldehyd zu der entsprechenden Säure oxydiert. Sie bildet zarte, weiße Schüppchen vom Smp. 130°[1]).

CHO
C
H_2C CH
H_2C CH_2
CH
H_3C—C=CH_2

Durch Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure wird aus dem Perillaaldehyd der zugehörige Perillaalkohol (= Dihydrocuminalkohol) erhalten. Sdp. 119 bis 121° (11 mm), $d_{20°}$ 0,9640, $[\alpha]_D$ — 68,5°, n_D 1,49964. Dieser gibt ein Chlorid, das, wenn man es mit Natrium und Alkohol reduziert, Limonen liefert, woraus hervorgeht, daß dem Perillaaldehyd das Skelett des Limonens zugrunde liegt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 136.

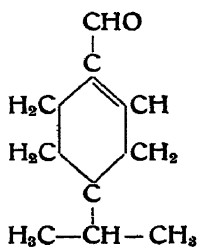
[2]) Berl. Berichte 44 (1911), 52.

Phellandral.

(Tetrahydrocuminaldehyd.)

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Der Aldehyd, dem höchstwahrscheinlich die nebenstehende Formel zukommt, findet sich in geringer Menge im Wasserfenchelöl und in dem Öl einiger zu den „Box- und Mallee“-Gruppen gerechneten Eucalypten, wie z. B. *Eucalyptus hemiphloia*.

CHO
C
H_2C CH
H_2C CH_2
C
$H_3C—CH—CH_3$

Sdp. 89° (5 mm); $d_{15°}$ 0,9445; α_D — 36° 30′; $n_{D20°}$ 1,4911[1]. An der Luft oder durch Silberoxyd oxydiert sich der Aldehyd leicht zu der entsprechenden, bei 144 bis 145° schmelzenden Säure $C_{10}H_{16}O_2$, während bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung als Hauptprodukt eine zweibasische Säure $C_9H_{16}O_4$ vom Smp. 70 bis 72° entsteht.

Von Derivaten des Phellandrals sind zu nennen das Oxim, Smp. 87 bis 88°, das Semicarbazon, Smp. 202 bis 204°, und das Phenylhydrazon, Smp. 122 bis 123°.

Über einen Tetrahydrocuminaldehyd, der bei der Permanganat-Oxydation aus β-Phellandren gebildet wird, und der in seinen Eigenschaften mit dem Phellandral übereinstimmt. Vgl. Wallach, Liebigs Annalen **340** (1905), 15.

D. Heterocyclische Aldehyde.

An dieser Stelle sei auch noch ein heterocyclischer Aldehyd erwähnt, das

Furfurol.

$C_5H_4O_2$. Mol.-Gew. 96.

Sein Vorkommen in ätherischen Ölen dürfte der vereinten Wirkung von Wärme und Säure auf die Zellsubstanz oder andere Kohlenhydrate des verarbeiteten Rohmaterials bei Gegenwart von Wasser zuzuschreiben sein[2].

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 91; Oktober **1905**, 71.

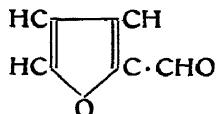
[2]) Ebenda Oktober **1899**, 36.

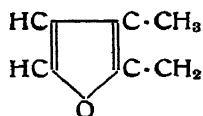
Da der Aldehyd in Wasser ziemlich löslich ist (bei 13° in 11 Teilen Wasser), so ist er meistens in den Destillationswässern oder Vorläufen enthalten.

Man hat Furfurol nachgewiesen im Öl der Nadeln von *Abies magnifica, A. concolor,* im Rindenöl von *A. concolor,* im Douglasfichtennadelöl, im Öl der Nadeln und Zweige von *Pinus Lambertiana,* im Zapfenöl von *P. Lambertiana, P. ponderosa,* im Nadelöl von *P. palustris,* im Kienöl, im Öl der Nadeln und Zweige von *P. contorta, P. heterophylla, Libocedrus decurrens,* im Kadeöl, Sarsaparillwurzelöl, im Öl von *Buphane disticha, Iris versicolor,* im Irisölvorlauf, im Öl von *Caulophyllum thalictroides,* im Ceylon-Zimtöl, Apfelöl, im Blütenöl von *Trifolium incarnatum, T. pratense,* im Petitgrainöl, im Öl von *Evonymus atropurpureus,* im Nelkenöl[1]), Bayölvorlauf, im Öl von *Oenanthe crocata, Apocynum androsaemifolium, Convolvulus scammonia,* im Lavendelölvorlauf, im Öl von *Bystropogon mollis* (?), im Kaffeeöl, Schafgarbenöl, Löwenzahnwurzelöl und Yu-Ju-Öl. Ferner ist Furfurol gefunden worden in den Destillationswässern von Copalöl, Cypressenöl, Sadebaumöl, Vetiveröl, Irisöl, Cayenne-Linaloeholzöl, westindischem Sandelholzöl, Moschuskörneröl, Nelkenöl, Nelkenstielöl, Kümmelöl und Angelicaöl. Des Interesses wegen erwähnen wir auch das von E. Erdmann[2]) beobachtete Vorkommen von Furfurol neben Furfuralkohol im ätherischen Öl der gerösteten Kaffeebohnen. Diese Körper stammen nach Grafe[3]) aus der Rohfaser der Kaffeebohnen und wahrscheinlich hauptsächlich aus den Hemicellulosen der verdickten Endospermzellen.

HC——CH
HC C·CHO
O

Der Siedepunkt der reinen Verbindung ist 160,5° (742 mm), die Dichte $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 1,1594. Bei der Oxydation entsteht Brenzschleimsäure vom Smp. 132 bis 133°. Von Derivaten des Furfurols sind zu nennen: das Phenylhydrazon, Smp. 97 bis 98°, das Semicarbazon, Smp. 197°, und das Semioxamazon, Smp. 264°. Der Nachweis erfolgt am bequemsten durch die bekannten Farbreaktionen mit β-Naphthylamin und mit p-Toluidin oder salzsaurem Anilin.

---

[1]) Im Nelkenöl kommt auch α-Methyl- und ein Dimethylfurfurol vor.
[2]) Berl. Berichte **35** (1902), 1851.
[3]) Monatsh. f. Chem. **33** (1912), 1389.

An dieser Stelle sei auch eine Verbindung erwähnt, die Kondo und Yamaguchi[1]) aus dem Öl von *Perilla citriodora* gewonnen haben. Sie hat die empirische Formel $C_{10}H_{14}O$ und wurde von den Autoren Perillen genannt, eine Bezeichnung, die irreführend wirkt, da sie auf einen Kohlenwasserstoff, nicht aber auf ein Furfuranderivat schließen läßt. Das sogenannte Perillen (Sdp. 185 bis 186°; d 0,9017; α_D 0°; $n_{D21°}$ 1,4705) ist eine farblose, wohlriechende Flüssigkeit, die allmählich braun wird und wahrscheinlich nebenstehende Konstitutionsformel hat.

```
HC┌────┐C·CH₃
  ‖    ‖
HC\    /C·CH₂·CH₂·C(CH₃):CH₂
    O
```

E. Aldehyde unbekannter Konstitution.

Cryptal, $C_{10}H_{16}O$, nennen Baker und Smith einen neuen Aldehyd aus dem Öl von *Eucalyptus hemiphloia*. Der Aldehyd gibt mit Natriumbisulfit keine feste Verbindung; die flüssige Verbindung wird durch Soda nicht zersetzt. Seine Konstanten sind: Sdp. 98 bis 100° (10 mm), 221° (760 mm), $d_{20°}$ 0,9431, α_D —76,02°, $n_{D20°}$ 1,4830, Semicarbazon Smp. 176 bis 177°, Oxim und Hydrazon waren flüssig.

Cryptal aus dem Öl von *Eucalyptus polybractea* hatte die Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,9443, α_D — 49,7°, $n_{D20°}$ 1,4849, Semicarbazon Smp. 180°. Das Oxim und das Hydrazon waren flüssig.

Eine Erklärung für die Verschiedenheit der Konstanten geben die Autoren nicht an.

Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus Lemongrasöl. Sdp. 68° (6 mm); $d_{15°}$ 0,9081; α_D + 0° 50′; $n_{D20°}$ 1,45641. Schmelzpunkt des Semicarbazons 188 bis 189°.

Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus Gingergrasöl. Sdp. 221 bis 224° (754 mm), 76 bis 78° (5 mm); $d_{15°}$ 0,9351; α_D ± 0°; $n_{D20°}$ 1,47348. Bei der Reduktion entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dessen Phenylurethan bei 100 bis 101° schmilzt. An der Luft oxydiert sich

---

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan **446** (1919), 263. Nach Journ. chem. Soc. **116** (1919), 492.

der Aldehyd zu der Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Smp. 106 bis 107°, die auch aus den Verseifungslaugen des Gingergrasöls isoliert worden ist. Derivate: Oxim, Smp. 115 bis 116°, Semicarbazon, Smp. 169 bis 170°, Semioxamazon, Smp. 244 bis 245°, Phenylhydrazon, Smp. 63°, β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 261°.

Ketone.

A. Aliphatische Ketone.

Aliphatische Ketone sind in den ätherischen Ölen nur in geringer Anzahl vertreten; meist sind es Methylketone, die durch ihre Bisulfitverbindungen isoliert werden können. Die niederen Glieder sind wasserlöslich und werden deshalb besonders in den Vorläufen und den Destillationswässern angetroffen.

a) Grenzketone (gesättigte).

Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Bei der Gewinnung ätherischer Öle, namentlich aus Blättern, hat man häufig das Auftreten von Aceton beobachtet. Wahrscheinlich entsteht das Keton erst während der Destillation, doch ist die Reaktion, der es seinen Ursprung verdankt, unbekannt. Nachgewiesen wurde es im Terpentinöl von *Abies excelsa,* im Atlascedernöl, finnländischen Kienöl, russischen Terpentinöl, im Terpentinöl von *Pinus laricio Pallasiana,* im Cocablätteröl, Nelkenöl, Öl von *Datura stramonium,* im Destillationswasser von Kopalöl, Öl von *Monarda fistulosa,* amerikanischen Pfefferminzöl, Patchouliblätter- und Schafgarbenöl. Ferner hat man es in Gemeinschaft mit Blausäure bei der Destillation vieler Pflanzen beobachtet. So bei *Triglochin maritima*[1]), *Thalictrum aquilegifolium, Nandina domestica, Phaseolus lunatus, P. mungo, Linum usitatissimum, L. perenne, Hevea brasiliensis, H. Spruceana, Jatropha angustidens, Manihot Bankensis, M. Glaziovii, M. palmata, M. utilissima, Passiflora*

[1]) Greshoff, Pharm. Weekblad 45 (1908), 1165; Chem. Zentralbl. 1908, II. 1446.

alata, P. coerulea, P. edulis, P. foetida, P. hybrida, P. laurifolia, P. maculata, P. princeps, P. quadrangularis, P. suberosa, Tacsonia spec. und *T. van-Volxemii*[1]).

Aceton siedet bei 56,5° und hat die Dichte d_{14° 0,79945. Charakteristische Derivate sind das p-Bromphenylhydrazon, Smp. 94°, und das Oxim, Smp. 59 bis 60°. Mit Jod-Jodkaliumlösung erfolgt Ausscheidung von Jodoform.

Methyl-n-amylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, ist im ätherischen Palmkernöl und in den niedrig siedenden Anteilen des Nelkenöls enthalten und für den charakteristischen Geruch dieses Öles von Bedeutung. Auch im Ceylon-Zimtöl ist die Verbindung nachgewiesen worden. Sdp. 151 bis 152°; d_{0° 0,8366. Das Semicarbazon schmilzt bei 122 bis 123°.

Äthyl-n-amylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, kommt im Vorlauf des französischen Lavendelöls vor. Sdp. 169,5 bis 170°; d_{15° 0,8254; n_{D20° 1,41536; Semicarbazon, Smp. 117 bis 117,5°. Es reagiert nicht mit Bisulfit. Die Oxydation mit Chromsäure führt zu n-Capronsäure[2]).

Methyl-n-heptylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_3$, bildet häufig den Hauptbestandteil des algerischen und des sizilianischen Rautenöls von *Ruta bracteosa* und findet sich außerdem in geringer Menge im ätherischen Kokosnußöl, Palmkernöl, im deutschen, französischen und spanischen Rautenöl, im Öl von *Xanthoxylum ailanthoides* und im Nelkenöl. Es ist ein farbloses Öl von angenehmem, rautenartigem Geruch.

Für aus Rautenöl abgeschiedenes Methylheptylketon werden folgende Eigenschaften angegeben:

Smp. —17°, Erstp. —19°, Sdp. 85 bis 90° (7 mm), 95,8 bis 102° (24 mm), d_{20° 0,83178[3]). — Erstp. —15°, Sdp. 193 bis 194° (740 mm), d_{20° 0,821[4]). — Sdp. 194,5 bis 195,5° (763 mm), $d_{16^\circ}^{14^\circ}$ 0,8296[5]). — Sdp. 194 bis 196°, 80 bis 82° (15 mm)[6]).

---

[1]) Greshoff, Arch. der Pharm. **244** (1906), 665.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 42; Oktober **1903**, 43.
[3]) Thoms, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1906), 16.
[4]) v. Soden u. Henle, Pharm. Ztg. **46** (1901), 277.
[5]) Power u. Lees, Journ. chem. Soc. **81** (1902), 1588.
[6]) Houben, Berl. Berichte **35** (1902), 3588.

Es reagiert nur langsam mit Bisulfit. Schmelzpunkt des Semicarbazons 118 bis 119° oder 119 bis 120°. Durch Oxydation mit Hypobromit entsteht n-Caprylsäure.

Methyl-n-nonylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$, ist seit langem als hauptsächlicher Bestandteil des gewöhnlichen, aus Frankreich und Spanien stammenden Rautenöls bekannt, während es in Rautenölen algerischer und sizilianischer Herkunft gegenüber Methylheptylketon meist eine untergeordnete Rolle spielt. Als Ausgangsmaterial dient gewöhnlich das spanische Öl, dem das Keton durch Ausfrieren oder mittels Bisulfit entzogen wird. Ferner ist Methyl-n-nonylketon nachgewiesen worden im ätherischen Palmkernöl, Kokosnußöl, im Öl von *Houttuynia cordata, Xanthoxylum ailanthoides, Fagara xanthoxyloides* und im Jaborandiblätteröl.

Methylnonylketon ist bei Zimmertemperatur flüssig und besitzt einen ähnlichen Geruch wie Methylheptylketon. Die von verschiedenen Autoren ermittelten Konstanten sind: Sdp. 226° (766 mm), 230,65° (korr.), 122 bis 123° (24 mm, korr.)[1]. — Smp. + 13,5°, Erstp. + 12°, Sdp. 223 bis 224° (774 mm), 99° (7 mm), $d_{20°}$ 0,82623[2]). — Sdp. 230 bis 231° (740 mm)[3]. — Sdp. 229 bis 233° (759 mm), nach Regenerierung aus dem Semicarbazon 231,5 bis 232,5° (761 mm), $d_{16°}^{20,5°}$ 0,8263[4]. — Erstp. + 13°, Sdp. 228 bis 230°, 120° (20 mm), 118° (18 mm), $d_{15°}$ 0,8295, $d_{20°}$ 0,8263[5].

Bei einem synthetisch dargestellten Produkt fanden v. Gorup-Besanez und Grimm[6]: Smp. + 15 bis 16°, Sdp. 224°, $d_{17,5°}$ 0,8295. Das Oxim schmilzt bei 46 bis 47°, das Semicarbazon bei 123 bis 124°. Mit Hypobromit entsteht n-Caprinsäure.

Beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure wird n-Undekan gebildet vom Sdp. 193 bis 195°; $d_{20°}$ 0.741.

Methyl-n-undecylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$, ist in einer zwischen 260 und 265° siedenden Fraktion des ätherischen Kokosnußöls gefunden worden. Aus dem Semicarbazon (Smp. 121 bis 122°) freigemacht, bildete es eine weiße Masse vom Smp. 29°.

---

[1]) Carette, Journ. de Pharm. et Chim. II. 10 (1899), 256.
[2]) Thoms, loc. cit. 8.
[3]) v. Soden u. Henle, loc. cit.
[4]) Power u. Lees, loc. cit.
[5]) Houben, loc. cit. 3590.
[6]) Liebigs Annalen 157 (1871), 279.

Diacetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. Dieses öfters in ätherischen Ölen beobachtete aliphatische Diketon verdankt, wie Furfurol, seine Entstehung jedenfalls einer während der Destillation vor sich gehenden Zersetzung gewisser Pflanzenstoffe. Da es ziemlich wasserlöslich ist, so findet man es in Vorläufen oder in Kohobationswässern, in denen es sich oft schon durch seine gelbgrüne Farbe und seinen chinonartigen Geruch verrät. Meistens kommt Diacetyl gleichzeitig mit Methylalkohol und Furfurol vor. Es ist beobachtet worden im Vorlauf eines finnischen Kienöls, im Kohobationswasser vom Cypressenöl, Sadebaumöl, Vetiveröl, Irisöl, westindischen Sandelholzöl, Bayöl, Kümmelöl und im Vorlauf der Destillationswässer von Angelicawurzeln.

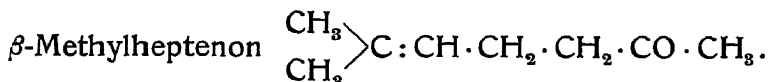
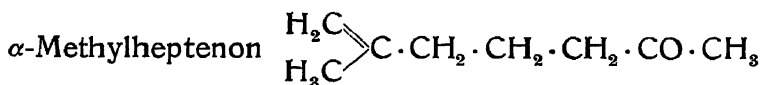
Der Sdp. ist 87,5 bis 88°, die Dichte 0,9734 bei 22°. Charakteristische Derivate sind das Monophenylhydrazon vom Smp. 133 bis 134°, das durch Oximierung daraus entstehende Diacetylhydrazoxim, Smp. 158°, und das bei 243° schmelzende Osazon. Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Diacetyl mit überschüssigem Hydrazinhydrat, so bildet sich Dimethylbishydrazimethylen, das aus Benzol in feinen, bei 158° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Zum Nachweis des Diacetyls kann auch die Überführung in Trimethylglyoxalin benutzt werden[1]).

b) Ungesättigte Ketone.

Methylheptenon.

$C_8H_{14}O$. Mol.-Gew. 126.

α-Methylheptenon $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_3C}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

β-Methylheptenon $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Größeres Interesse als die genannten gesättigten Ketone besitzt das ungesättigte Methylheptenon, das sowohl als Bestandteil einiger ätherischer Öle auftritt, als auch als Zersetzungs-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 46.

produkt verwandter Verbindungen erhalten wird. Als Begleiter der ihm nahestehenden Körper Linalool, Geraniol und Citral kommt es im mexikanischen Linaloeöl, Citronell- und Lemongrasöl vor, ferner ist es im Citronen- und Palmarosaöl, im Öl von *Barosma pulchellum* und im spanischen Verbenaöl nachgewiesen worden; es verdankt seine Entstehung offenbar einer Zersetzung der obengenannten Verbindungen, die man auch künstlich durch Oxydation herbeiführen kann. Es ist aus den zwischen 160 und 180° siedenden Fraktionen der genannten Öle leicht mit Hilfe seiner Bisulfitdoppelverbindung zu isolieren.

Als Umwandlungsprodukt ist es zuerst bei der trocknen Destillation des Cineolsäureanhydrids[1]), dann beim Verseifen des Geraniumsäurenitrils[2]) und als Oxydationsprodukt des Citrals[3]) beobachtet und schließlich auch bei dessen Spaltung durch Alkalien gewonnen worden[4]); synthetisch ist es aus Amylenbromid und Acetylaceton[5]), sowie aus dem Jodid des Acetopropylalkohols, Aceton und Zinkstaub[6]) dargestellt worden.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche und durchdringend nach Amylacetat riechende, optisch inaktive Flüssigkeit, deren physikalische Konstanten nicht ganz übereinstimmend angegeben werden; Wallach fand für das aus Cineolsäureanhydrid entstehende Keton: Sdp. 173 bis 174°, d_{20° 0,8530, n_{D20° 1,44003[7]). Tiemann u. Krüger bestimmten für natürliches Methylheptenon: Sdp. 170 bis 171° (760 mm), d_{20° 0,8499, n_D 1,4380[8]); Verley gibt für ein durch Spaltung aus Citral erhaltenes Präparat an: Sdp. 168°, 84° (56 mm), d_{14° 0,910 (!), n_{D31° 1,437[9]).

Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. besitzt Methylheptenon, das aus Lemongrasöl isoliert und aus der Bisulfitverbindung regeneriert worden war: Sdp. 173° (758 mm), d_{15° 0,855, n_{D20° 1,43805[10]); ein aus Citral durch Kochen mit

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **258** (1890), 323.
[2]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2721.
[3]) Ebenda 2719.
[4]) Verley, Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 175.
[5]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **122** (1896), 1422.
[6]) Verley, Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 191.
[7]) Liebigs Annalen **258** (1890), 325.
[8]) Berl. Berichte **28** (1895), 2123.
[9]) Verley, loc. cit. 176.
[10]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 72.

Kaliumcarbonatlösung bereitetes Präparat zeigte: Sdp. 173 bis 174°, $d_{15°}$ 0,8656; Sdp. 173 bis 174°, 67° (16 mm), $d_{10°}$ 0,8691, $n_{D14°}$ 1,44345 [1]).

Durch mehrfache Destillation isolierte Escourrou[2]) aus Lemongrasöl die methylheptenonhaltige Fraktion: Sdp. 60 bis 61° (10 mm), $[\alpha]_D$ — 45° 20'.

Bei Anwendung des Paalschen Reduktionsverfahrens mit Hilfe von Palladium und Wasserstoff wird Methylheptenon nach Wallach[3]) sehr glatt zu Methylheptanon (Sdp. 164 bis 165°) reduziert.

Methylheptenon geht bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung sowie bei der phytochemischen Reduktion durch Einwirkung von Hefe[4]) in den sekundären Alkohol $C_8H_{16}O$, Methylheptenol[5]), über, der als Spaltungsprodukt des Geraniols, sowie auch bei der Verseifung des Geraniumsäurenitrils auftritt; es verbindet sich mit Bisulfiten zu kristallinischen Doppelverbindungen, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu flüssigen Derivaten und mit Semicarbazid zu einem kristallisierten Semicarbazon, das zur Identifizierung benutzt werden kann. Durch Einwirkung des Lichtes auf Methylheptenon bei Gegenwart von Sauerstoff erhielten Ciamician und Silber[6]) eine Reaktionsmasse, aus der sie Aceton, ein Ketoglykol, ein Oxydiketon, Ameisensäure, Essigsäure und Lävulinsäure isolieren konnten.

Bei der Oxydation zerfällt Methylheptenon entsprechend der Formel für β-Methylheptenon in Aceton und Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$ [7]); wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink usw., führen es in ein Gemenge aus gleichen Teilen Xylol und Tetrahydroxylol über[8]).

Methylheptenon ist leicht an seinem charakteristischen, amylacetatartigen Geruch zu erkennen; zum Nachweis verwandelt man es in das Semicarbazon, das zwar, wie beim Citral, ein Gemisch von Isomeren zu sein scheint, aber dennoch mit

---

[1]) Escourrou, Bull. Soc. chim. IV. **39** (1926), 1121.
[2]) Recherches sur la methylhepténone naturelle. Lyon 1922.
[3]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1910**, Sitzung vom 29. Oktober.
[4]) Neuberg u. Lewite, Biochem. Ztschr. **91** (1918), 257.
[5]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 171.
[6]) Berl. Berichte **46** (1913), 3077.
[7]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 2128.
[8]) Wallach, Liebigs Annalen **258** (1890), 326; **395** (1913), 74.

konstantem Schmelzpunkt erhalten wird, wenn man es nach der von Tiemann u. Krüger[1]) angegebenen Vorschrift bereitet.

Nach Angabe der Genannten soll man zu einer Mischung von 12 g Methylheptenon und 20 ccm Eisessig eine Lösung von 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser geben und einige Zeit (1/2 Stunde) stehen lassen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Semicarbazon als bald erstarrendes Öl aus, das nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 136 bis 138° schmilzt.

Ein zur Identifizierung ebenfalls gut geeignetes Derivat wird erhalten, wenn man Methylheptenon bei Gegenwart von Natronlauge mit Brom behandelt[2]); es bildet sich dabei durch Anlagerung von unterbromiger Säure und gleichzeitige Substitution die gut kristallisierende Verbindung $C_8H_{12}Br_3O \cdot OH$.

Zu ihrer Darstellung schüttelt man 3 g Keton mit einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd und 12 g Brom in 100 bis 120 ccm Wasser; die sich zunächst als schweres, aber bald erstarrendes Öl abscheidende Verbindung wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und der bei ihrem Eindunsten bleibende Rückstand aus Ligroin, unter Zugabe von Tierkohle, umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der rein weißen, bei längerem Aufbewahren sich allmählich zersetzenden Verbindung liegt bei 98 bis 99°.

Zum Nachweis des Methylheptenons empfehlen Neuberg und Lewite[3]) die Darstellung des p-Nitrophenylhydrazons, das hellgelbe Nadeln vom Smp. 103,5 bis 104° bildet.

Eine Methode zum Nachweis von Methylheptenon bei Anwesenheit von Citronellal und Citral ist von Tiemann[4]) angegeben worden. Sie beruht darauf, daß Methylheptenon weder mit einer verdünnten, noch mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat reagiert, während die beiden anderen Verbindungen dem Gemisch durch Schütteln mit diesen Lösungen nacheinander entzogen werden können.

Das natürlich vorkommende Methylheptenon ist ein Gemenge mehrer Isomerer, von denen nach Wallach[5]) vier verschiedene denkbar sind, die er als α-, β-, γ- und δ-Form bezeichnet. Abweichende Benennungen sind später durch französische Forscher

---

[1]) Berl. Berichte 28 (1895), 2124.

[2]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2723.

[3]) Biochem. Zeitschr. 91 (1918), 257.

[4]) Berl. Berichte 32 (1899), 823.

[5]) Liebigs Annalen 408 (1915), 183.

eingeführt, die hier beibehalten werden mögen, da sie den als Citral a und b unterschiedenen Aldehyden entsprechen.

α-Methylheptenon (s. die Formeln auf S. 548) = δ-Methylheptenon Wallachs. Siedet bei 168° und entsteht nach Verleys[1]) Angaben, die allerdings nur sehr wenig durch genaue experimentelle Daten gestützt werden, beim Kochen von Citral a mit 1%iger Natronlauge. Gibt bei der Oxydation nur Spuren von Aceton und wird durch Erhitzen mit Alkalien in die β-Form übergeführt[2]).

β-Methylheptenon = γ-Methylheptenon Wallachs. Siedet von 173 bis 174°. Ist im Lemongrasöl und andern Ölen enthalten und entsteht bei der trocknen Destillation von Cineolsäureanhydrid, ferner beim Kochen von Citral b[1]) mit Kaliumcarbonatlösung. Liefert bei der Oxydation die der Formel entsprechende Menge Aceton.

Aus dem Verlauf der Ozonisation, bei der die Oxydationsprodukte quantitativ bestimmt wurden, schließen Grignard, Doeuvre und Escourrou[3]), daß die Methylheptenone natürlichen Ursprungs aus Citral und Lemongrasöl Gemische von α- und β-Methylheptenon sind und höchstens 25% der α-Verbindung enthalten. Verley[4]) erklärt aber diese Versuche nicht für einwandfrei, da bei der Zersetzung der Ozonide partielle intramolekulare Verschiebungen stattfinden könnten, die die quantitativen Bestimmungen wertlos machen.

Artemisiaketon nennen Asahina und Yoshitomi[5]) eine auch schon von Imada[6]) aus dem Öle von *Artemisia annua* isolierte Verbindung $C_{10}H_{16}O$. Ihr Semicarbazon schmolz bei 95 bis 96°. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton war inaktiv; Sdp. 182°; $d_{4°}^{14°}$ 0,8906; $n_{D18°}$ 1,4695. Es enthält zwei Doppelbindungen und liefert dementsprechend bei der Reduktion nach der Methode von Fokin-Willstätter ein

---

[1]) Rev. d. prod. chim. 21 (1918), 352; Chem. Zentralbl. 1919, I. 922.

[2]) Escourrou, s. Note 1 auf S. 550.

[3]) Compt. rend. 177 (1923), 669.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. 35 (1924), 608, 1653.

[5]) Journ. pharm. Soc. of Japan 1917, 1 (Nr. 424).

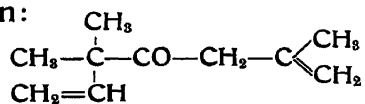
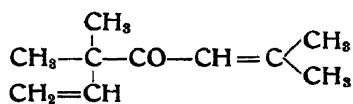
[6]) Yakugakuzasshi 1917, Nr. 524; Bericht von Schimmel & Co. 1918, 6; Chemist and Druggist 89 (1917), 376.

Tetrahydroderivat $C_{10}H_{20}O$ (Sdp. 173°; $d_{4°}^{19°}$ 0,8262; n_D 1,42425), das Tetrahydroartemisiaketon, dessen Semicarbazon bei 134 bis 135° schmilzt. Es scheint aliphatischer Natur zu sein.

Isoartemisiaketon. Neben dem Artemisiaketon haben Asahina und Takagi[1]) im Öl von *Artemisia annua* das Isoartemisiaketon nachgewiesen. Sdp. 182 bis 183°; $d_{4°}^{17°}$ 0,8711; $[\alpha]_D \pm 0°$; $n_{D17°}$ 1,4688; Mol.-Refr. 47,425 (ber. f. $C_{10}H_{16}O/\overline{_2}$ 47,45). Das freie Isoartemisiaketon ähnelt in seinen physikalischen Eigenschaften dem Artemisiaketon und bildet bei der katalytischen Reduktion ein Tetrahydroderivat, das mit dem Tetrahydroartemisiaketon identisch ist. Auf Grund ihrer Beobachtungen kommen die Autoren zu dem Schluß, daß die beiden Isomeren nur durch die Stellung der Doppelbindung verschieden sind, und daß die Verbindungen folgende Konstitutionsformeln haben:

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_2=CH}{C}}-CO-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow CH_3\\ \searrow CH_2\end{smallmatrix}$$

Artemisiaketon.

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_2=CH}{C}}-CO-CH=C\begin{smallmatrix}\nearrow CH_3\\ \searrow CH_3\end{smallmatrix}$$

Isoartemisiaketon.

Doremon.

$C_{15}H_{26}O$. Mol.-Gew. 122.

Dieses Keton wurde von Roenisch[2]) aus Fraktionen des Ammoniakgummiöls gewonnen. Durch wiederholte Destillation gereinigt, siedete es bei 145 bis 155° (12 mm); $d_{20°}$ 0,8765, $\alpha_D + 3°30'$; $n_{D20°}$ 1,47160. Das Oxim schmilzt bei 88°, das Semicarbazon bei 124°. Aus dem Oxim konnte das Keton nicht wiedergewonnen werden. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstand aus dem Doremon ein aliphatischer Alkohol $C_{15}H_{28}O$, das Doremol vom Sdp. 145 bis 150° (12 mm); $d_{20°}$ 0,8702; $\alpha_D + 3°$; $n_{D20°}$ 1,47130. Bei der Hydrogenisation mit Platin und Wasserstoff bildete sich der gesättigte Alkohol $C_{15}H_{32}O$, das Tetrahydrodoremol, vom Sdp. 140 bis 145° (12 mm); $d_{20°}$ 0,8403; $\alpha_D + 2°48'$; $n_{D20°}$ 1,44817. Reduktion mit Platin und

---

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan No. 464. 1920, 873; Bericht von Schimmel & Co. 1921, 9.

[2]) Untersuchung des Ammoniakgummiöls und synthetische Versuche zur Aufklärung seiner Bestandteile. Inaug.-Dissert., Breslau 1916; Semmler, Jonas u. Roenisch, Berl. Berichte 50 (1917), 1823.

Wasserstoff führt Doremon in Tetrahydrodoremon über vom Sdp. 142 bis 144° (12 mm); d_{20° 0,8434; α_D + 1°24′; n_{D20° 1,44803.

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert das Doremonoxim ein Acetat, woraus hervorgeht, daß ein Ketoxim vorliegt, denn aus Aldoximen entstehen beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid Nitrile.

Doremon ist das erste aliphatische Sesquiterpenketon, das in der Natur aufgefunden worden ist.

B. Aromatische Ketone.

Diese Ketone spielen als Bestandteile von ätherischen Ölen nur eine ganz untergeordnete Rolle. Zu erwähnen sind die folgenden:

Acetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$. Smp. 20,5°; Sdp. 201 bis 202°, 94,5° (20 mm); $d\frac{15^\circ}{15^\circ}$ 1,0329; n_{D20° 1,53418. Das Öl von *Stirlingia latifolia* besteht fast ausschließlich aus Acetophenon. (Oxim, Smp. 58 bis 59°.)

Methylacetophenon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, Methyl-p-tolylketon. Geruch an Weißdorn erinnernd, ähnlich dem des Anisaldehyds. Siedet in der Hauptsache zwischen 222 und 226° (756 mm); d_{15° 1,007 bis 1,014; n_{D20° 1,532 bis 1,537; löslich in etwa 3 Vol. 60 %igen Alkohols.

o-Oxyacetophenon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$, und möglicherweise sein Methyläther sind im Öle von *Chione glabra* enthalten. Sdp. 160 bis 165° (34 mm). Mit Eisenchlorid entsteht eine tiefrote Färbung, mit Bromwasser ein gelber, kristallinischer Niederschlag. Das Oxim schmilzt bei 112°, das Phenylhydrazon bei 108°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure (Smp. 155°).

Crataegon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, p-Methoxyacetophenon, p-Acetylanisol. Sdp. 263° (760 mm), 158° (36 mm), 136° (10 mm); Smp. etwa 37°; d_{20° 1,0990 (unterkühlt); n_{D20° (unterkühlt) 1,55459; löslich in 5 Vol. u. m. 50 %igen Alkohols; auch in Wasser etwas löslich. Oxim, Smp. 78 bis 80°; Semicarbazon, Smp. etwa 200°.

Ein anderes Präparat hatte die Konstanten: Erstp. + 34,7°, d_{20° 1,0997, d_{25° 1,0959, α_D ± 0°, n_{D25° 1,55489, löslich in 4 Vol. 50 %igen Alkohols u. m. (20°).

Anisketon (p-Methoxyphenylaceton), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, kommt vielleicht im russischen Anisöl, Fenchelöl und Bitterfenchelöl vor. Sdp. 263°; $d_{0°}$ 1,095; das Oxim schmilzt bei 72°, das Semicarbazon bei 182°.

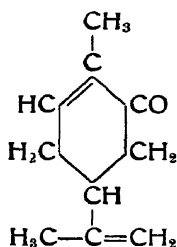
p-Methyl-Δ^3-tetrahydroacetophenon ist von Roberts[1]) im Himalaya-Cedernöl festgestellt worden.

C. Alicyclische (hydroaromatische) Ketone.

Carvon.

$C_{10}H_{14}O$. Mol.-Gew. 150.

Carvon kommt in seiner rechtsdrehenden Modifikation zu etwa 50 bis 60 % im Kümmelöl vor, auch im Dillöl ist diese in beinahe gleicher Menge enthalten. l-Carvon ist seltener und ist im Kuromojiöl und Krauseminzöl aufgefunden worden, während inaktives Carvon bis jetzt nur im Gingergrasöl nachgewiesen ist; das Vorkommen von Carvon ist ferner festgestellt worden im Öl von *Taxodium distichum*, spanischen Dillkrautöl und in den Ölen von *Mentha longifolia, M. aquatica* und *Tagetes minuta*.

```
        CH3
        |
        C
      //  \
   HC      CO
    |       |
  H2C      CH2
      \   /
        CH
        |
  H3C—C=CH2
```

Carvon ist eine farblose, ausgesprochen nach Kümmel riechende Flüssigkeit, die in starker Kälte erstarrt[2]). Aus Kümmelöl dargestelltes, durch die Sulfitverbindung gereinigtes d-Carvon hat nach Schimmel & Co. folgende Eigenschaften: Sdp. 230° (755 mm), 91° (5 bis 6 mm), $d_{15°}$ 0,9645, α_D + 59° 57′, $n_{D20°}$ 1,49952. Aus Krauseminzöl abgeschiedenes, durch die Sulfitverbindung gereinigtes l-Carvon: Sdp. 230 bis 231° (763 mm), $d_{15°}$ 0,9652, α_D — 59° 40′, $n_{D20°}$ 1,4988, löslich in 17 Vol. 50 %igen und in 4 Vol. 60 %igen Alkohols.

Technische Präparate von d-Carvon zeigen: $d_{15°}$ 0,963 bis 0,966, α_D + 57° 30′ bis + 60°, $n_{D20°}$ 1,497 bis 1,500, löslich in

---

[1]) Journ. chem. Soc. **109** (1916), 791.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **252** (1889), 129, Anm.

16 bis 20 Vol. 50%igen, in 4 bis 5 Vol. 60%igen und in 1,5 bis 2 Vol. 70%igen Alkohols.

Um das Keton aus einem Öl in reinem Zustande abzuscheiden, kann man seine Eigenschaft benutzen, mit neutralem Natriumsulfit eine in Wasser lösliche Verbindung zu geben.

Das Öl wird mit der entsprechenden Menge einer konzentrierten wäßrigen Natriumsulfitlösung geschüttelt und das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd von Zeit zu Zeit mit einer verdünnten Säure neutralisiert. Ist der Prozeß beendet, so werden die nicht in Reaktion getretenen Anteile durch mehrmaliges Ausäthern der Lösung entfernt und hierauf das Carvon mit Natronlauge wieder abgespalten und mit Wasserdampf übergetrieben. Dieses Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung des Carvons dienen (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle").

Zur Reindarstellung kann man sich auch des Schwefelwasserstoffcarvons, $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$, bedienen.

Beim Sättigen eines Gemisches aus 20 Teilen Carvonfraktion, 5 Teilen Weingeist und einem Teil Ammoniak (d_{15° 0,96) mit Schwefelwasserstoff scheidet sich Schwefelwasserstoffcarvon aus; nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Methylalkohol wird es durch Kochen mit alkoholischem Kali zerlegt und das regenerierte Carvon durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Eine etwas modifizierte Darstellungsweise gibt u. a. Wallach[1]) an.

Künstlich sind Carvon und seine Derivate auf verschiedenen Wegen erhalten worden, doch würde ein näheres Eingehen auf die Beziehungen, die zwischen Carvon, Pinen, Limonen, Pinol und Terpineol bestehen, zu weit führen.

Carvon ist ein ungesättigtes Keton, das mit Salzsäure eine flüssige[2]) und mit Bromwasserstoff eine bei 32° schmelzende Verbindung bildet[3]); aus dieser entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein mit Carvon isomeres Keton $C_{10}H_{14}O$, das Eucarvon[4]). Die durch Einwirkung von Brom aus dem Bromwasserstoffcarvon entstehenden Körper, wie das Tribromid, $C_{10}H_{14}O \cdot HBr \cdot Br_2$, das Tetrabromid, $C_{10}H_{14}OBr_4$, und das Pentabromid, $C_{10}H_{13}OBr_5$, sind von Wallach[5]) untersucht worden.

---

[1]) Liebigs Annalen **305** (1899), 224.

[2]) Goldschmidt u. Kisser, Berl. Berichte **20** (1887), 487, 2071.

[3]) Ebenda 2091; Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 811.

[4]) Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 811; Wallach, Liebigs Annalen **305** (1899), 234; **339** (1905), 94.

[5]) Liebigs Annalen **286** (1895), 119.

Carvon gibt mit Bisulfit Salze der Carvondihydrosulfonsäure und addiert auch schweflige Säure. Mit Hydroxylamin liefert es ein gut kristallisierendes Oxim[1]), das, wenn es aus dem optisch aktiven Keton gewonnen ist, bei 72°[2]) schmilzt; durch Vereinigung gleicher Mengen d- und l-Carvoxim entsteht inaktives Carvoxim vom Smp. 93°[3]).

Bei der Darstellung des Carvoxims ist darauf zu achten, daß dabei kein allzu großer Überschuß von Hydroxylamin angewandt wird, da sich sonst auch eine additionelle Verbindung von Carvoxim mit Hydroxylamin, $C_{10}H_{14}NOH \cdot NH_2OH$ (Smp. 174 bis 175°), bildet[4]). Wenn das frisch dargestellte Oxim nicht alsbald erstarrt, kann man es manchmal durch Übertreiben mit Wasserdampf zur Kristallisation bringen. Künstlich werden die Oxime des Carvons aus Limonen- und Dipentennitrosochlorid durch Abspaltung von Halogenwasserstoff erhalten[5]). Phenylhydrazin gibt mit Carvon ein bei 109 bis 110° schmelzendes Phenylhydrazon[6]), während Semicarbazid sich mit d- und l-Carvon zu Semicarbazonen verbindet, die bei 162 bis 163° schmelzen[7]). Das Semicarbazon des d-l-Carvons schmilzt im Gegensatz zum d-l-Carvoxim niedriger als die aktiven Verbindungen, nämlich bei 154 bis 156°[8]). Die bereits erwähnte Schwefelwasserstoffverbindung der aktiven Carvone schmilzt bei 210 bis 211°, die des inaktiven Ketons bei 189 bis 190°[9]).

Durch Einwirkung von überschüssigem, freiem Hydroxylamin auf Hydrobromcarvon und darauf folgende Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht Isocarvoxim, Smp. 142 bis 143°[10]), das durch

---

[1]) Goldschmidt, Berl. Berichte 17 (1884), 1578; Harries in Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig (1902), Bd. II. Teil 1, S. 939.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen 246 (1888), 226.

[3]) Wallach, ebenda 245 (1888), 268.

[4]) Wallach u. Schrader, Liebigs Annalen 279 (1894), 368. — Harries u. Jablonski, Berl. Berichte 31 (1898), 1384; Harries, ebenda 1810.

[5]) Goldschmidt u. Zürrer, Berl. Berichte 18 (1885), 2220. — Wallach, Liebigs Annalen 245 (1888), 256, 268; 246 (1888), 226.

[6]) Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 811. — S. dazu Goldschmidt, ebenda 17 (1884), 1578.

[7]) Baeyer, ebenda 27 (1894), 1923.

[8]) Baeyer, ebenda 28 (1895), 640.

[9]) Vgl. Deußen, Journ. f. prakt. Chem. II. 90 (1914), 318.

[10]) Goldschmidt u. Kisser, Berl. Berichte 20 (1887), 2073.

verdünnte Säuren in eine aromatische Base, das Carvolin, übergeht[1]).

Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht Carvon nicht, wie zu erwarten wäre, in den Alkohol $C_{10}H_{16}O$, Carveol, über, es werden vielmehr sofort 4 Wasserstoffatome unter Bildung von Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$, aufgenommen (s. Seite 465). Reduziert man mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung, so werden zwar 2 Atome Wasserstoff angelagert, aber die entstehende Verbindung ist kein Alkohol, sondern ein Keton $C_{10}H_{16}O$, Dihydrocarvon[2]). Als Nebenprodukt entsteht ein bimolekulares Keton, das α-Dicarvelon, Smp. 148 bis 149°[3]). Bei der Reduktion mit Hilfe von kolloidalem Palladium entsteht aus d-Carvon l-Tetrahydrocarvon[4]). Verwendet man Platin, so kann man die schrittweise Bildung von d-Carvotanaceton, Tetrahydrocarvon und Carvomenthol beobachten[5]). Dieser Alkohol entsteht auch, wenn man die Reduktion bei hoher Temperatur und starkem Druck mit Nickeloxyd ausführt[6]). Die elektrolytische Reduktion des Carvons führte zu Dihydrocarvon[7]).

Bei mehrmonatiger Einwirkung von Licht auf Carvon entsteht ein isomeres Keton, der sogenannte Carvoncampher. Smp. 100°; Sdp. 206,5°; Oxim, Smp. 126 bis 128°, Semicarbazon, Smp. 239°[8]).

Beim Schütteln von Carvon mit 40%iger Schwefelsäure entsteht das bei 41 bis 42° schmelzende Oxydihydrocarvon[9]). Durch Kaliumpermanganat wird Carvon zu Oxyterpenylsäure, $C_8H_{12}O_5$ (Smp. 190 bis 192°), oxydiert[10]). Hieraus und aus den Oxydationsergebnissen, die Tiemann u. Semmler[11]) bei Dihydrocarveol und Dihydrocarvon erzielten, haben die Genannten für

---

[1]) Goldschmidt, ebenda 26 (1893), 2086. — Wallach, Liebigs Annalen 346 (1906), 266.

[2]) Wallach u. Schrader, Liebigs Annalen 279 (1894), 377.

[3]) Wallach u. Schrader, ebenda 380; Wallach, ebenda 305 (1899), 223.

[4]) Wallach, ebenda 381 (1911), 64.

[5]) Vavon, Compt. rend. 153 (1911), 68.

[6]) Ipatiew u. Balatschinsky, Berl. Berichte 44 (1911), 3461.

[7]) Law, Journ. chem. Soc. 101 (1912), 1544.

[8]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 41 (1908), 1928. — Sernagiotto, Gazz. chim. ital. 47 (1917), I. 153.

[9]) Rupe u. Schlochoff, Berl. Berichte 38 (1905), 1719.

[10]) Best, Berl. Berichte 27 (1894), 1218. — Wallach, ebenda 1495.

[11]) Berl. Berichte 28 (1895), 2148.

Carvon als wahrscheinlichste die obige, bereits früher von Wagner aufgestellte Formel abgeleitet.

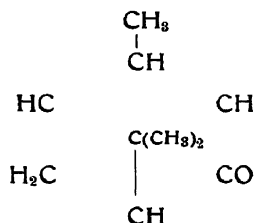
Durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphoroxychlorid, Zinkchlorid oder Alkalien geht Carvon in das Benzolderivat Carvacrol, $C_6H_3 \cdot CH_3^{[1]} \cdot OH^{[2]} \cdot C_3H_7^{[4]}$, über. Erhitzen des Carvons für sich allein bewirkt diese Umlagerung nicht[1]). Eine ähnliche Atomverschiebung findet im Oxim des Carvons statt, wenn es mit alkoholischer Schwefelsäure gekocht oder mit einer starken Alkalilösung auf 230 bis 240° erhitzt wird; dabei geht es in Carvacrylamin über[2]). Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure wird Carvoxim in p-Amidothymol, Smp. 173 bis 174°, umgelagert[3]).

Wird Carvon mit Ammoniumformiat erhitzt, so bildet sich Dihydrocarvylamin[4]); dieselbe Verbindung entsteht, wenn Carvoxim mit Natrium in alkoholischer Lösung reduziert wird[5]).

Verbenon.

$C_{10}H_{14}O$. Mol.-Gew. 150.

Das Verbenon ist zuerst von Kerschbaum[6]) im spanischen Verbenaöl aufgefunden worden. Später wiesen es Blumann und Zeitschel[7]) im oxydierten Terpentinöl nach. Es ist als Autoxydationsprodukt des Pinens anzusehen und dürfte daher in alten pinenhaltigen Ölen häufig zu finden sein. Auch scheint das von Genvresse[8]) durch Einwirkung von Stickoxyden auf Pinen erhaltene „Pinenol" hauptsächlich aus Verbenon bestanden zu haben.

CH_3
CH
HC CH
$C(CH_3)_2$
H_2C CO
CH

Verbenon ist eine dickliche, campher- und sellerieartig riechende, in der Kälte kristallinisch erstarrende Flüssigkeit.

---

[1]) Richter, Chem.-Ztg. 47 (1923), 489.
[2]) Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 118; 279 (1894), 374.
[3]) Wallach, ebenda 279 (1894), 369.
[4]) Leuckart u. Bach, Berl. Berichte 20 (1887), 113. — Wallach, ebenda 24 (1891), 3984.
[5]) Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 119.
[6]) Berl. Berichte 33 (1900), 889.
[7]) Ebenda 46 (1913), 1178; 54 (1921), 887.
[8]) Compt. rend. 130 (1900), 918.

Es kann durch Autoxydation von rechts- oder linksdrehendem Terpentinöl in der d- oder l-Form erhalten werden.

Eigenschaften. Smp. + 6,5°; Sdp. 227 bis 228°, Sdp. 100° (16 mm); $d_{15°}$ 0,981, $d_{20°}$ 0,9780; $[\alpha]_D$ + 249,62°; $n_{D18°}$ 1,49928[1]). — Sdp. 233 bis 234° (740 mm), Sdp. 125° (37 mm); $d_{15°}$ 0,9795, $d_{20°}$ 0,976; α_D + 212° 6′; $n_{D20°}$ 1,49557[2]).

Verbenon bildet ein Oxim vom Smp. 119 bis 120°; das Semicarbazon zersetzt sich bei 200 bis 206°. Im autoxydierten Terpentinöl findet sich auch Verbenol, das als Zwischenstufe bei der Umwandlung des Pinens in Verbenon anzusehen ist. Bei der katalytischen Hydrierung des Verbenons entsteht das gesättigte Keton Verbanon $C_{10}H_{16}O$, dessen Oxim bei 88° schmilzt[2]).

Pulegon.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Pulegon ist bisher nur in Ölen von Labiaten aufgefunden worden, in denen es oft in großer Menge und häufig in Gemeinschaft mit Menthol und Menthon vorkommt. Poleiöl enthält etwa 80 % davon, auch Diptam-Dostenöl besteht zum großen Teil aus Pulegon, außerdem ist es nachgewiesen worden in den Ölen von *Hedeoma pulegioides*, *Pycnanthemum lanceolatum*, *Bystropogon origanifolius*, *Calamintha nepeta*, *Mentha canadensis* und im japanischen Pfefferminzöl. In allen diesen Ölen kommt es nur in der rechtsdrehenden Form vor. Im Majoranöl und im Öl von *Ziziphora clinopodioides* hat man gleichfalls Pulegon nachgewiesen, es fehlen hier aber Angaben über die Drehung.

```
        CH3
        |
        CH
       /  \
  H2C      CH2
  H2C      CO
       \  /
        C
        ||
  H3C—C—CH3
```

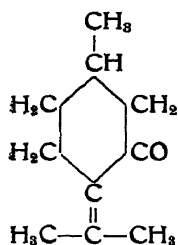
Zur Reindarstellung des Pulegons schüttelt man Poleiöl, das mit 1/4 Vol. Alkohol verdünnt ist, anhaltend mit Natriumbisulfitlösung[3]) und zerlegt die erhaltene Bisulfitverbindung[4]) mit Soda. Auch Natriumsulfit kann zur Abscheidung sowie zur quantitativen Bestimmung (vgl. hierüber im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen

---

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 1178; **54** (1921), 887.

[2]) Wienhaus u. Schumm, Liebigs Annalen **439** (1924), 20.

[3]) Baeyer, Berl. Berichte 28 (1895), 652.

[4]) Über die Konstitution der Pulegonsulfosäure s. Wallach, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**, Sitz. v. 18. Juli, S. 321.

Öle" unter Ketonbestimmung) benutzt werden. Reines Pulegon entsteht auch bei der Spaltung des Semicarbazons durch Säuren.

Synthetisch ist Pulegon auf Umwegen aus Citronellal dargestellt worden[1]; ein anderes, mit dem natürlichen nicht identisches Keton hat Wallach[2]) bei der Kondensation von 1,3-Methylcyclohexanon mit Aceton erhalten.

Pulegon ist eine anfangs farblose, bei längerem Stehen sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit von an Menthon erinnerndem, pfefferminzähnlichem, süßlichem Geruch.

Für das nur durch Destillation gereinigte Keton[3]) fanden Beckmann und Pleissner[4]): Sdp. 130 bis 131° (60 mm), $d_{20°}$ 0,9323, $[\alpha]_D + 22{,}89°$, n_D 1,47018. Barbier[5]) gibt an: Sdp. 222 bis 223°, $d_{23°}$ 0,9293, $[\alpha]_D + 25° 15'$. · Für das aus der Bisulfitverbindung dargestellte Pulegon ermittelten Baeyer und Henrich[6]): Sdp. 100 bis 101° (15 mm), $[\alpha]_D + 22{,}94°$, und Wallach[7]): Sdp. 221 bis 222°, d 0,936, n_D 1,4846.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an technischen Präparaten eigener Fabrikation beobachtet: $d_{15°}$ 0,939 bis 0,941, $\alpha_D + 20$ bis $+ 25°$, $n_{D20°}$ 1,484 bis 1,488, löslich in 4,5 Vol. 60- und in 1,5 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Für ein reines, aus der Sulfitverbindung regeneriertes Präparat wurde bestimmt: Sdp. 224° (750 mm), 93 bis 94° (8 bis 9 mm), 85° (5 mm), $d_{15°}$ 0,9405, $\alpha_D + 20° 48'$, $n_{D20°}$ 1,48796.

Als ungesättigte Verbindung liefert Pulegon mit Brom ein flüssiges Dibromid, aus dem durch Kochen mit Natriummethylat Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht, von der sich eine große Reihe von Derivaten ableitet, die als Ausgangspunkt für ausgedehnte Untersuchungen gedient haben. Mit Chlor- und Bromwasserstoff entstehen kristallisierende Additionsprodukte[8]).

---

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 913; **30** (1897), 22.

[2]) Berl. Berichte **29** (1896), 1597, 2955; Liebigs Annalen **300** (1898), 267.

[3]) Hierbei ist zu berücksichtigen, daß das natürliche Pulegon von Isopulegon (s. dieses) begleitet wird und nur durch Bisulfitbehandlung von ihm getrennt werden kann.

[4]) Liebigs Annalen **262** (1891), 3, 4, 20.

[5]) Compt. rend. **114** (1892), 126.

[6]) Berl. Berichte **28** (1895), 653.

[7]) Ebenda 1965.

[8]) Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen **262** (1801), 21. — Baeyer u. Henrich, Berl. Berichte **28** (1895), 653.

Pulegon zeigt den Charakter eines Ketons; bei vorsichtiger Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung bildet sich jedenfalls zunächst der Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Pulegol[1]), bei weiterer Wasserstoffzufuhr entsteht das gesättigte l-Menthol, $C_{10}H_{20}O$[2]).

Als Skita und Ritter[3]) Pulegon mit Palladium und Wasserstoff reduzierten, erhielten sie Menthon und wenig Menthol; Jenison und R. E. Kremers[4]) gelangten bei derselben Arbeitsweise zu l-Menthol und einem nicht identifizierten rechtsdrehenden Keton. Die Hydrierung mit Nickeloxyd unter starkem Druck und hoher Temperatur führte zu Menthen und Menthon[5]). Bei der elektrolytischen Reduktion entstehen verschiedene Produkte, je nachdem man in saurer oder alkalischer Flüssigkeit arbeitet[6]).

Durch Autoxydation im Licht bei Gegenwart von Sauerstoff[7]) wird Pulegon in dieselben Spaltprodukte zerlegt, wie sie bei der Permanganatoxydation[8]) entstehen, nämlich in Aceton und β-Methyladipinsäure vom Smp. 84 bis 85°.

Wird Pulegon mit wasserfreier Ameisensäure oder mit Alkali gekocht oder mit Wasser im Autoklaven auf 250° erhitzt, so wird es unter Wasseraufnahme in Aceton und 1,3-Methylcyclohexanon, $C_7H_{12}O$, gespalten[9]).

Pulegon reagiert zwar mit Hydroxylamin, doch ist ein Oxim des normalen Ketons noch nicht bekannt. Was man bisher dafür hielt, ist Isopulegonoxim, da, wie Wallach[10]) nachwies, bei Gegenwart von Alkali und Hydroxylamin eine Isomerisation des Pulegons zu (aktivem) Isopulegon eintritt. Gleichzeitig wird das Pulegon hierbei durch das Alkali ziemlich weitgehend in der oben angegebenen Weise hydrolytisch gespalten, so daß die

---

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 914. — Über die Reindarstellung des Pulegols s. Paolini, Rend. della R. Accad. dei Lincei, Roma **28** (1919), II. 190; Chem. Zentralbl. **1922**, I. 1230.

[2]) Beckmann u. Pleissner, loc. cit. 30.

[3]) Berl. Berichte **43** (1910), 3393.

[4]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **15** (1926), 31.

[5]) Ipatiew u. Balatschinsky, Berl. Berichte **44** (1911), 3461.

[6]) Law, Journ. chem. Soc. **101** (1912), 1016, 1544.

[7]) Sernagiotto, Chem. Zentralbl. **1916**, I. 1147.

[8]) Semmler, Berl. Berichte **25** (1892), 3515.

[9]) Wallach, Liebigs Annalen **289** (1896), 338; **365** (1909), 243.

[10]) Liebigs Annalen **365** (1909), 240.

Ausbeute an Oxim sehr zu wünschen übrig läßt. Die besten Resultate erhielt Wallach[1]) nach folgender Vorschrift:

10 g Pulegon werden in 30 ccm absoluten Alkohols gelöst, eine Auflösung von 30 g festem Kali in 20 ccm Wasser hinzugefügt und sodann eine Auflösung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser möglichst schnell eingetragen. Dabei ist aber darauf zu achten, daß bei diesen Operationen die Temperatur der Reaktionsmasse 75° nicht überschreitet. Erst zuletzt wird das Produkt noch etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbad auf 85° erwärmt.

Nach dem Erkalten gießt man die Masse auf Eis und überläßt sie einige Zeit sich selbst. Dann äthert man das Oxim, das sich gewöhnlich in großen Flocken abscheidet, aus, destilliert von der abgehobenen ätherischen Lösung den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Dampfdestillation. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oxim scheidet sich in der Vorlage sofort in Form feiner Nadeln ab, die auf Asbest abfiltriert und umkristallisiert werden. Aus Äther und Ligroin umkristallisiert, schmilzt es bei 120 bis 121°. Durch häufiges Umkristallisieren aus Methylalkohol ist es Wallach gelungen, den Schmelzpunkt schließlich auf 123 bis 124° zu bringen. Das Oxim ist linksdrehend, $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 25,833°. Beim Erwärmen des Oxims mit Oxalsäure erhält man Isopulegon, während durch Erhitzen mit Schwefelsäure Pulegon wiedergewonnen wird, indem die Schwefelsäure das Isopulegon wieder zu Pulegon invertiert.

Außer diesem Oxim sind noch zwei weitere Reaktionsprodukte des Pulegons mit Hydroxylamin bekannt, nämlich eine bei 155 bis 157° schmelzende, durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung im Pulegon entstehende Verbindung $C_{10}H_{16}O, NH_2OH$[2]) und ein Dioxim (Oxaminooxim), $C_{10}H_{16}NOH \cdot NH_2OH$, vom Smp. 118°[3]).

Das durch Einwirkung von Semicarbazid auf Pulegon entstehende Semicarbazon schmilzt bei 167,5 bis 168°[4]). Es ist in Äther schwer löslich.

Schneller und einfacher soll nach Baeyer und Henrich[5]) der Nachweis durch das charakteristische Bisnitrosopulegon zu führen sein.

Um dieses darzustellen, versetzt man eine durch eine gute Kältemischung abgekühlte Lösung von 2 ccm Pulegon oder pulegonhaltigen Öles

---

[1]) Liebigs Annalen 365 (1909), 244.

[2]) Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen 262 (1891), 6. — Wallach, ebenda 365 (1909), 246.

[3]) Semmler, Berl. Berichte 38 (1905), 146.

[4]) Wallach, Liebigs Annalen 365 (1909), 246.

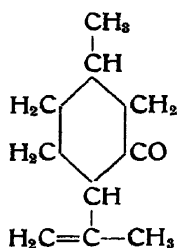
[5]) Berl. Berichte 28 (1895), 654; vgl. Baeyer u. Prentice, Berl. Berichte 29 (1896), 1078. — Gage, Pharm. Review 16 (1898), 413.

in 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit mit einer ganz geringen Menge Salzsäure; nach kurzer Zeit soll sich die Bisnitrosoverbindung in Gestalt feiner Nadeln vom Smp. 81,5° abscheiden, die durch Aufstreichen auf poröse Tonplatten und Waschen mit Petroläther rein zu erhalten sind; beim Umkristallisieren zersetzen sie sich. Isopulegon gibt diese Reaktion nicht.

Isopulegon.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Das als Begleiter des natürlichen Pulegons in ätherischen Ölen vorkommende Isopulegon kann, da es selbst damit keine Verbindung eingeht, von jenem durch langandauernde Behandlung mit Bisulfitlösung getrennt werden. Grignard und Savard[1]) stellten auf diese Weise einen Gehalt von 16 bis 18 % Isopulegon im natürlichen Pulegongemisch fest. Das Ergebnis der Ozonisierung, d. h. der quantitativen Bestimmung der dabei entstehenden Mengen von Aceton (aus der Isopropylidengruppe des Pulegons) und von Formaldehyd und Ameisensäure (aus der Methylengruppe des Isopulegons) bestätigten diesen Befund.

CH_3
CH
H_2C CH_2
H_2C CO
CH
$H_2C{=}C{-}CH_3$

Isopulegon läßt sich in der auf S. 563 beschriebenen Weise aus Pulegon über das Oxim darstellen. Außerdem kann man es aus Pulegonhydrobromid durch Behandlung mit basischem Bleinitrat gewinnen[2]) oder durch Überführung des Citronellals in Isopulegol (s. S. 519) und Oxydation dieses zu Isopulegon[3]).

Während nach den beiden erstgenannten Methoden ein einheitliches, aktives Produkt erhalten wird, entsteht bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegon ein Gemisch von aktivem und inaktivem Keton, deren Mengenverhältnis zueinander je nach den Versuchsbedingungen wechselt[4]). Das aktive Isopulegon liefert ein gleichfalls aktives Oxim vom Smp. 120 bis 121° (oder

---

[1]) Compt. rend. **181** (1925), 589; **182** (1926), 422.

[2]) Harries u. Roeder, Berl. Berichte **32** (1899), 3368.

[3]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **30** (1897), 22; Tiemann, ebenda **32** (1899), 825.

[4]) Wallach, Liebigs Annalen **365** (1909), 253. — Harries und Roeder nahmen die Existenz zweier stereoisomerer Ketone, α- und β-Isopulegon, an. Berl. Berichte **32** (1899), 3362. Jenes ist mit dem aktiven, dieses mit dem inaktiven Isopulegon identisch.

123 bis 124°, s. S. 563), das inaktive ein inaktives Oxim, dessen Schmelzpunkt Wallach zu 138 bis 139°[1]) ermittelte. Die Trennung der beiden Oxime gelingt nach Wallach am besten durch häufiges Umkristallisieren aus Methylalkohol, worin das niedrig schmelzende Oxim leichter löslich ist; es ist aber nur schwer völlig frei von dem höher schmelzenden Oxim zu erhalten und zeigt daher meist einen unscharfen Schmelzpunkt.

Dem aktiven Isopulegon entspricht ein in Äther leicht lösliches, bei 172 bis 174° schmelzendes Semicarbazon, dem inaktiven ein in Äther schwer lösliches vom Smp. 182 bis 183°.

Für ein aus d-Citronellal erhaltenes Isopulegon geben Tiemann und Schmidt[2]) folgende Eigenschaften an: Sdp. 90° (12 mm), $d_{17,5°}$ 0,9213, $\alpha_D + 10°15'$, n_D 1,4690.

Harries und Roeder[3]) beobachteten an einem aus Pulegonhydrobromid gewonnenen Präparat: Sdp. 98 bis 100° (13 mm), $d_{19,5°}$ 0,9192, $\alpha_D - 7° 8'$.

Grignard und Savard[4]) fanden für das reine natürliche Keton, das, wie aus dem Ozonisationsversuch hervorging, 100 %ig war: Sdp. 78° (5 mm), $d\frac{14°}{4°}$ 0,9097, $[\alpha]_D + 34,03°$, $n_{D14°}$ 1,46332, Semicarbazon, Smp. 172°, Hydrobromid, Smp. 48°.

Für das nach dem Verfahren von Harries und Roeder synthetisch hergestellte Isopulegon wurde festgestellt[4]): Sdp. 81° (5 mm), $d\frac{14°}{4°}$ 0,9097, $[\alpha]_D - 7,13°$, $n_{D14°}$ 1,46335. Semicarbazon, Smp. 173 bis 174°.

Dihydrocarvon.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Dieses Keton wurde im Laboratorium von Schimmel & Co.[5]) im Kümmelöl nachgewiesen.

Künstlich wird es erhalten aus Dihydrocarveol durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung[6]) oder durch direkte Reduktion

---

[1]) Harries und Roeder sowie Semmler fanden 143°, was Wallach (loc. cit.) darauf zurückführt, daß diese Beobachter von aktiven Bestandteilen ganz freie Präparate in Händen hatten.

[2]) Berl. Berichte 30 (1897), 28.

[3]) loc. cit. 3371.

[4]) Compt. rend. 181 (1925), 589; 182 (1926), 422.

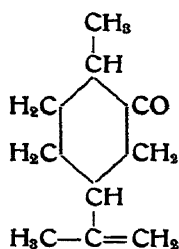
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.

[6]) Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 115.

des Carvons mit Zinkstaub und Alkali oder Eisessig[1]); nebenbei entsteht immer ein wenig Dihydrocarveol.

Dihydrocarvon verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit[2]) und läßt sich mit Hilfe dieser Verbindung in reinem Zustande gewinnen.

Es ist eine gleichzeitig nach Menthon und Carvon riechende Flüssigkeit, für die Wallach (loc. cit.) folgende Eigenschaften angibt: Sdp. 221 bis 222°, $d_{19°}$ 0,928, $n_{D19°}$ 1,47174. Die Drehung wechselt je nach dem Ausgangsmaterial; d-Carvon liefert linksdrehendes, l-Carvon rechtsdrehendes Dihydrocarvon.

CH_3
CH
H_2C CO
H_2C CH_2
CH
$H_3C—C=CH_2$

Schimmel & Co. (loc. cit.) führen für ein aus Kümmelöl isoliertes Dihydrocarvon folgende Konstanten an: Sdp. 221° (735,5 mm), $d_{15°}$ 0,9297, α_D — 16° 18′, $n_{D20°}$ 1,47107.

Als charakteristische Verbindungen sind zu erwähnen: Das Dibromid, das sich nach Wallach[3]) leicht bildet durch Eintropfen von Brom in die Lösung von Dihydrocarvon in Eisessig-Bromwasserstoffsäure. Die aktiven Modifikationen des Dibromids schmelzen bei 69 bis 70°, das razemische Gemisch bei 96 bis 97°. Das aktive Oxim schmilzt bei 88 bis 89°, das razemische Gemisch bei 115 bis 116°. Die Oxime drehen in demselben Sinne wie die zugehörigen Ketone[4]). Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wird von Wallach[5]) zu 189 bis 191°, von Harries und Roeder[6]) für ein mit Äther gewaschenes Präparat zu 201 bis 202° angegeben. Zur Charakterisierung des Dihydrocarvons können, neben den Konstanten, die erwähnten Verbindungen dienen.

Carvotanaceton.

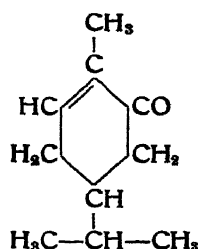
$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Im Öl der Komposite *Blumea Malcolmii*[7]) sind etwa 82 % d-Carvotanaceton (Δ^6-p-Menthenon-2) enthalten. Es wurde durch

---

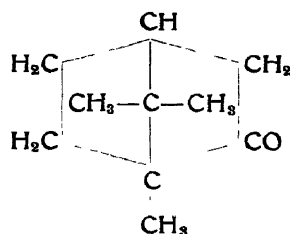
[1]) Wallach u. Schrader, Liebigs Annalen **279** (1894), 377.
[2]) Wallach, ebenda **275** (1893), 115.
[3]) Ebenda **279** (1894), 389; **286** (1895), 127.
[4]) Ebenda **275** (1893), 117; **279** (1894), 381.
[5]) Berl. Berichte **28** (1895), 1960.
[6]) Ebenda **32** (1899), 3372, Anm.
[7]) Simonsen u. Rau, Journ. chem. Soc. **121** (1922), 876.

die Konstanten: Sdp. 227,5° (707 mm), $[\alpha]_{D30°}$ + 59,55° und durch das Oxim (Smp. 77°), das Semicarbazon (Smp. 173 bis 174°), das Oxamin (Smp. 95 bis 96°) und das bisher noch nicht dargestellte Phenylhydrazon (Smp. 91 bis 92°) charakterisiert. Die Oxydation des d-Carvotanacetons mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung führte zu β-Isopropylglutarsäure (Smp. 103 bis 104°).

```
        CH3
         |
         C
      //   \
   HC       CO
    |        |
  H2C       CH2
      \    /
        CH
         |
  H3C—CH—CH3
```

Campher.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

d-Campher, zum Unterschiede vom Borneocampher (d-Borneol) auch Japan- oder Laurineencampher genannt, wird neben Campheröl im Großen durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Holze von *Cinnamomum camphora* gewonnen; d-Campher ist außerdem gefunden worden im Atherospermablätteröl, Öl der Blätter von *Alpinia nutans,* Siam-Cardamomenöl, amerikanischen Wurmsamenöl, Campherblätteröl, in den Ölen der Blätter von *Cinnamomum glanduliferum* u. *C. Oliveri,* im Sassafrasöl, Apopinöl (?), Öl von *Persea pubescens,* Rosmarinöl, Spiköl, Öl von *Lavandula stoechas, L. dentata, Ramona stachyoides, Majorana onites, Meriandra benghalensis,* Réunion-Basilicumöl, Öl von *Basilicum canum,* Dalmatiner Salbeiöl; l-Campher im Salbeiöl von *Salvia triloba* und *Salvia grandiflora* (?), Öl von *Artemisia herba-alba, A. annua, A. cana* (?), Mutterkrautöl, Rainfarnöl, Öl von *Blumea balsamifera,* Iva- und Schafgarbenöl; dl-Campher im Öl von *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum.* Auch liegen noch einige Angaben über das Vorkommen des Camphers vor, wobei aber die Drehungsrichtung nicht angegeben ist. So beim Calmusöl, Öl von *Alpinia galanga, Doryphora sassafras, Calycanthus occidentalis,* Öl von *Piper camphoriferum, P. angustifolium* var. *ossanum,* Zimtwurzelöl, Seychellen-Zimtrindenöl, Yu-Juöl, Yama-nikkeirindenöl, Öl von *Salvia cypria, Artemisia afra* und *A. trifolium.* Nach dem Geruch zu urteilen scheint

```
            CH
   H2C             CH2
     |  CH3—C—CH3  |
   H2C              CO
             C
            CH3
```

auch der als Campher-Milchling bezeichnete Pilz *Lactaria camphorata*[1]) Campher zu enthalten.

Erwähnt sei auch, daß Campher vielleicht durch ein Tier, *Polyzonium rosalbum*, ausgeschieden wird[2]).

Synthetisch ist Campher durch trockne Destillation des Blei-[3]) oder Calciumsalzes[4]) der Homocamphersäure (Hallers Hydroxycamphocarbonsäure) erhalten worden; diese Synthese war aber eine nur teilweise, da die Homocamphersäure aus einem Derivat des Camphers dargestellt worden war. Von Komppa[5]) wurde später eine vollständige Synthese des Camphers ausgeführt, indem es ihm gelang, auch die Camphersäure synthetisch zu gewinnen. Die jetzt gültige Campherformel hat J. Bredt[6]) aufgestellt und bewiesen.

Campher läßt sich aus den Ölen oft schon durch Ausfrieren, wenn nötig nach vorhergegangener Fraktionierung, abscheiden. Er bildet eine körnig-kristallinische, farblose, durchscheinende Masse, die sehr zur Sublimation neigt, sich in organischen Lösungsmitteln leicht löst und einen charakteristischen Geruch besitzt. Kleine Stückchen, auf Wasser geworfen, rotieren lebhaft, eine Erscheinung, die durch die allerdings geringe Löslichkeit des Camphers in Wasser zu erklären ist[7]).

Seine Eigenschaften sind nach den verschiedenen Beobachtern folgende:

$d_{18°}$ 0,9853 (an l-Campher bestimmt)[8]); $d_{4°}^{20°}$ 0,963; Smp. 176,3 bis 176,5°; Sdp. 209,1° (759 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf)[9]). — Smp. von besonders gereinigtem Campher 179°[10]). — Smp. 178,4°; $[\alpha]_D$ + 41,44° und — 42,76°[11]). — Smp. 175°;

---

[1]) Herrmann, Pharm. Zentralh. 49 (1908), 557.

[2]) Cook, Chem. Zentralbl. 1901, I. 191.

[3]) Haller, Contrib. à l'étude du camphre. Thèse, Nancy 1879. p. 34; Bull. Soc. chim. III. 15 (1896), 324.

[4]) Bredt u. v. Rosenberg, Liebigs Annalen 289 (1896), 5.

[5]) Berl. Berichte 36 (1903), 4332; 41 (1908), 4470; Liebigs Annalen 368 (1909), 110; 370 (1909), 209.

[6]) Berl. Berichte 26 (1893), 3047.

[7]) Marcelin, Chem. Zentralbl. 1914, I. 1048.

[8]) Chautard, Jahresb. d. Chem. 1863, 555.

[9]) Foerster, Berl. Berichte 23 (1890), 2983.

[10]) Salamon, Pharmaceutical Journ. 110 (1923), 432.

[11]) Haller, Compt. rend. 105 (1887), 229.

Sdp. 204°[1]. — Smp. 175°, Sdp. 204°; $[\alpha]_D \pm 44{,}22°$ in 20 %iger alkoholischer Lösung[2]. — $[\alpha]_{D15°}$ in 10 %iger methylalkoholischer Lösung + 43°[3].

In Wasser löst sich Campher in der Wärme schwerer als in der Kälte. Die Löslichkeit ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser = 1:598, in Ringerscher Lösung (Lösung von Kochsalz, Kaliumchlorid und Calciumchlorid in Wasser) 1:577.[4]

Die spezifische Drehung des Camphers in Olivenöl bei verschiedenen Konzentrationen ist von H. Malosse[5] bestimmt worden, und über die verschiedenen Kristallformen aus alkoholischer Lösung und aus Schmelzfluß hat F. Wallerant[6] Beobachtungen angestellt.

Der Weltverbrauch von Campher ist außerordentlich groß, namentlich werden zur Herstellung von Celluloidwaren enorme Mengen verarbeitet, aber auch zur Fabrikation von rauchlosem Pulver, zu Desinfektions- und medizinischen Zwecken findet er ausgedehnte Verwendung. Dieser große Bedarf hat Veranlassung zu seiner synthetischen Darstellung[7] aus Terpentinöl im Großen gegeben, und die Aufgabe ist auch gelöst worden. Im allgemeinen werden zwei Wege dazu eingeschlagen: Pinen wird entweder durch Salzsäure in Bornylchlorid übergeführt, das über Camphen und Isoborneol in Campher umgewandelt werden kann, oder Pinen wird hierzu direkt in Ester des Borneols bzw. Isoborneols verwandelt.

Der Campher hat von jeher das Interesse der Chemiker erregt, und seine Literatur ist zu einem bedeutenden Umfange angewachsen. Dem Zwecke dieses Buches entsprechend, sollen hier nur die für seine Charakterisierung besonders geeigneten Verbindungen berücksichtigt werden.

---

[1] Landolt, Liebigs Annalen 189 (1877), 333.

[2] Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 353. — Über den Einfluß der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration auf das Drehungsvermögen s. Landolt loc. cit. u. Rimbach, Zeitschr. f. physik. Chem. 9 (1892), 701.

[3] Massy, Bull. Soc. pharm. Bordeaux 1911, 450.

[4] Leo u. Rimbach, Chem. Zentralbl. 1919, III. 562.

[5] Bull. Soc. chim. IV. 15 (1914), 358.

[6] Compt. rend. 158 (1914), 597.

[7] Eine gute Beschreibung der dabei angewandten Verfahren findet sich in J. M. Klimont, Der technisch-synthetische Campher. Leipzig, Otto Spamer, 1921.

Seiner chemischen Natur nach ist der Campher ein Keton, das sich nicht mit Bisulfit verbindet. Hydroxylamin reagiert damit unter Bildung des Oxims (s. u.), aus dem sich jedoch das reine Keton nicht wieder erhalten läßt, da es beim Behandeln mit Säuren Wasser abspaltet und in das Amid oder die Nitrile der Campholensäure, $C_9H_{15} \cdot CN$, übergeht.

Bei der Reduktion geht Campher unter Aufnahme von Wasserstoff in den Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Borneol, über; erfolgt diese Anlagerung in indifferenten Lösungsmitteln, so entsteht neben wenig Isoborneol auch Campherpinakon, Smp. 157 bis 158°[1]), während in alkoholischer Lösung wesentlich ein Gemisch von Borneol und Isoborneol erhalten wird[2]).

Die Oxydation mit Salpetersäure führt zur zweibasischen Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ (Smp. der aktiven Verbindung 187°, der inaktiven 204 bis 205°), zur einbasischen Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, und weiterhin zur dreibasischen Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$ (Smp. 139°).

Wasserentziehende Mittel wirken sehr energisch auf Campher ein; so entsteht durch Phosphorsäureanhydrid p-Cymol, durch konzentrierte Schwefelsäure und Zinkchlorid bilden sich neben diesem noch Carvenon ($C_{10}H_{16}O$) und 4-Acetyl-1,2-xylol. Bei der Einwirkung von Jod wird Carvacrol erhalten.

Zur Identifizierung des Camphers benutzt man das Oxim.

Diese von Nägeli[3]) entdeckte Verbindung stellt man am besten nach dem Verfahren von Auwers[4]) dar, indem man eine Lösung von 10 T. Campher in der 10- bis 20fachen Menge 90 %igen Alkohols mit einer Auflösung von 7 bis 10 T. Hydroxylaminchlorhydrat und 12 bis 17 T. Natronlauge versetzt und solange im siedenden Wasserbade digeriert, bis sich der auf Zusatz von Wasser zunächst ausgeschiedene Körper klar in Natronlauge löst. Das durch Wasser ausgefällte Oxim wird aus Alkohol oder Ligroin umkristallisiert; es schmilzt bei 118 bis 119°[5]) und ist, wenn aus d-Campher bereitet, linksdrehend, während das Oxim des l-Camphers Rechtsdrehung zeigt[6]). In alkoholischer Lösung beträgt $[\alpha]_D \pm 41{,}3°$.

---

1) Beckmann, Berl. Berichte 27 (1894), 2348; Liebigs Annalen 292 (1896), 1.

2) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 35.

3) Berl. Berichte 16 (1883), 497.

4) Berl. Berichte 22 (1889), 605.

5) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 10. — Bredt u. v. Rosenberg, Liebigs Annalen 289 (1896), 6.

6) Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 354.

Zum Nachweis des Camphers können ferner noch herangezogen werden das bei 236 bis 238° schmelzende Semicarbazon, das p-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 101°[1]), die bei 80 bis 81° schmelzende Oxymethylenverbindung und die Benzylidenverbindung, deren aktive Formen bei 95 bis 96° und deren inaktive bei 78° schmelzen.

Hat man Campher neben Borneol nachzuweisen, so erwärmt man nach Haller[2]) das Gemisch mit Bernsteinsäure- oder Phthalsäureanhydrid und macht alkalisch, wodurch der entstandene saure Borneolester in Lösung geht. Der Campher kann der alkalischen Lösung dann mit Äther entzogen werden. Ferner kann man das Borneol z. B. mit Bernsteinsäure oder Stearinsäure in hochsiedende Ester überführen, von denen der Campher durch Wasserdampfdestillation zu trennen ist. Nach einem anderen Verfahren wird das Gemisch oximiert und das entstandene Campheroxim mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Durch Ausäthern wird aus dem Gemisch das Borneol entfernt, doch muß die ätherische Lösung noch mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden, da der Äther auch etwas Campheroxim aufnimmt.

Von dem natürlichen oder Laurineencampher werden im Großhandel verschiedene Sorten unterschieden[3]):

1. „A"-Qualität, aus Japan stammend und praktisch reiner Campher. 2. „BB"-Qualität oder raffinierter Campher mit 98 bis 99 % reinem Campher. 3. „B"-Qualität, ein Rohprodukt mit 95 % Campher. 4. Campher in Pulverform, der durch Umkristallisieren von Campher in Campheröl erhalten wird.

Den Wassergehalt von rohem Campher bestimmen Lane und Lubatti[4]) nach folgender Methode: 5 g roher Campher werden in ein Glasrohr von 25 mm Durchmesser gebracht, das zu einer Röhre von 4 mm verengt ist. Letztere ist graduiert und am unteren Ende geschlossen. Auf der Stelle, an welcher sich die Röhre konisch erweitert, ruht ein Drahtnetz aus Nickel, das, mit etwas Watte versehen, als Filter dient. Für die Bestimmung werden 30 ccm Benzin mit Wasser gesättigt, zentrifugiert und vom abgeschiedenen Wasser getrennt. Dieses Benzin gibt man zu dem Campher in das Glasrohr und zentrifugiert das Ganze mehrere Minuten lang. Sämtliches Wasser sammelt sich in der unteren Röhre an, an deren Einteilung der Prozentgehalt direkt abgelesen wird.

Der synthetische Campher unterscheidet sich von dem Laurineencampher durch sein opt. Drehungsvermögen. Während

---

[1]) Tiemann, Berl. Berichte 28 (1895), 2191.
[2]) Compt. rend. 108 (1889), 1308.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. 1923, 100.
[4]) Journ. Soc. chem. Industry 39 (1920), T. 50.

dieser ziemlich stark nach rechts dreht, ist der synthetische inaktiv oder je nach dem Ausgangsmaterial schwach links- oder rechtsdrehend. Man hat weiter zur Kennzeichnung der beiden Camphersorten die Vanillin-Salzsäure-Reaktion herangezogen.

Nach Bohrisch[1]) gibt der natürliche Campher beim vorsichtigen Erwärmen mit frisch bereiteter Vanillin-Salzsäurelösung (1:100) bei 30° eine gelbe, bei 60° eine blaugrüne und bei 75 bis 80° eine indigoblaue Färbung. Letztere bleibt auch nach dem Erkalten mehrere Stunden lang bestehen. Synthetischer Campher gibt auf diese Weise Gelbfärbung. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigt der natürliche Campher die Reaktion nicht mehr, woraus geschlossen werden muß, daß sie durch geringe Verunreinigungen des Camphers mit Campherölbestandteilen hervorgerufen wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Camphers wird von G. Zeiger[2]) sowie von O. Aschan[3]) das Semicarbazon vorgeschlagen, das früher von Schimmel & Co.[4]) zum qualitativen Nachweis von Campher in einem ätherischen Öl angewandt worden war. Aschan gibt dafür folgende Vorschrift:

1 g der zu prüfenden Substanz wird in einem Reagensglase in 2 g Eisessig gelöst und mit 1 g salzsaurem Semicarbazid und 1,5 g wasserfreiem Kaliumacetat versetzt. Nach Mischen des Inhalts mit einem Glasstabe verschließt man das Reagensglas mit einem Wattepfropfen und stellt es drei Stunden lang in ein Wasserbad bei 70°. Nach dem Abkühlen gibt man 10 bis 15 ccm Wasser hinzu, rührt bis zur vollständigen Lösung der Salze um und filtriert unter sorgfältigem Nachwaschen durch ein gewogenes Filter. Der auf dem Filter bleibende Rückstand (Campher-Semicarbazon) wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, mit Petroläther gewaschen und wiederum bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Aus der Gewichtszunahme a des Filters berechnet sich der Camphergehalt nach folgender Gleichung: 209 : 152 = a : x.

Fenchon.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Eine dem Campher sehr ähnliche, aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung ist das Fenchon, das in ätherischen Ölen in beiden optisch aktiven Modifikationen vorkommt; d-Fenchon ist in Fenchelölen enthalten, während l-Fenchon einen

---

[1]) Pharm. Zentralh. 48 (1907), 527, 777; 55 (1914), 1003.

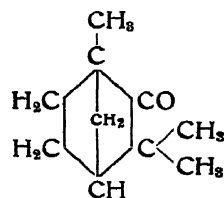
[2]) Chem. Zentralbl. 1924, II. 1835.

[3]) Finska Apotekareföreningens Tidskrift 1925, S. 1925; Chemist and Druggist 103 (1925), 425.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 69.

Bestandteil des Thujaöls und des Öls von *Artemisia frigida* ausmacht. Das d-Fenchon ist außerdem im Öl von *Foeniculum piperitum, Lavandula stoechas* und *L. dentata* aufgefunden worden. Von dem im Öl von *Thuja plicata* und *Lavandula Burmanni* nachgewiesenen Fenchon ist die Drehungsrichtung nicht angegeben.

Zu seiner Reinigung[1]) befreit man die fenchonhaltigen, bei etwa 190 bis 195° siedenden Fraktionen durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure oder Permanganatlösung von Beimengungen; Fenchon ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig und wird hierbei nur wenig angegriffen. Ist das Fenchon durch diese Behandlung schon ziemlich rein geworden, so erstarrt es in der Kälte und kann dann durch Kristallisation und Entfernung der flüssig bleibenden Anteile weiter gereinigt werden. Doch ist Fenchon auf diese Weise von geringen Mengen Campher, der sich bei dem Verfahren eventuell auch aus Borneolestern bilden kann, nicht zu befreien. Methoden zur Trennung dieser beiden Ketone sind weiter unten angegeben.

CH_3 — C; H_2C, CH_2, CO; H_2C, C$<^{CH_3}_{CH_3}$; CH

Das reine Fenchon ist eine wasserhelle, etwas ölige Flüssigkeit, die einen intensiv campherartigen Geruch und bitteren Geschmack besitzt. Seine physikalischen Eigenschaften werden von Wallach[2]) wie folgt angegeben: Smp. + 5 bis 6°, $d_{19°}$ 0,9465, $d_{23°}$ 0,943, $[\alpha]_{D18°}$ + 71,97° und 66,94° (in alkoholischer Lösung)[3]), $n_{D19°}$ 1,46306. Für ein aus dem Semicarbazon regeneriertes d-Fenchon wurde von Wallach[4]) bestimmt: Sdp. 192 bis 193°, $d_{18°}$ 0,948, $[\alpha]_D$ + 62,76° und + 68,43° (in 13,76 %iger alkoholischer Lösung), $n_{D18°}$ 1,46355.

Durch Reduktion entsteht aus dem aktiven Fenchon der bei 45° schmelzende Fenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$[5]); dabei findet Drehungswechsel statt, so daß aus d-Fenchon sich l-Fenchylalkohol bildet und umgekehrt. Bei der Oxydation mit Per-

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 263 (1891), 130.

[2]) Liebigs Annalen 263 (1891), 131; 272 (1893), 102.

[3]) Diese niedrige Drehung erklärt sich durch einen geringen Camphergehalt des verwendeten Präparats. Wallach, Liebigs Annalen 353 (1907), 215.

[4]) Liebigs Annalen 362 (1908), 195, Anm.

[5]) Ebenda 263 (1891), 143.

manganat liefert Fenchon neben Essig- und Oxalsäure Dimethylmalonsäure, $(CH_3)_2C(COOH)_2$, Smp. 188 bis 189°[1]), bei Anwendung von konz. Salpetersäure auch Isocamphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure[2]). Durch verdünnte Salpetersäure entstehen auch zwei Nitrofenchone[3]). Als J. Bredt[4]) Fenchon mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydierte, erhielt er neben unverändertem Fenchon bis zu 20 % Diketofenchan = Ketofenchon.

Die Konstitution des Fenchons kommt durch die von Semmler[5]) aufgestellte Formel zum Ausdruck; sie wurde bewiesen durch die Totalsynthese des Fenchons, das Ruzicka[6]) erhielt, als er den aus Methylcyclopentanoncarbonsäureester erhaltenen Methylnorcampher methylierte.

Fenchon entsteht auch durch Oxydation von Fenchylalkohol.

Wie Campher bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid p-Cymol liefert, so gibt Fenchon bei derselben Behandlung m-Cymol. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure geht Fenchon in 4-Acetyl-1,2-xylol über[7]).

Semmler[8]) stellte aus Fenchon durch Behandlung mit Natriumamid ein bei 94° schmelzendes Dihydrofencholensäureamid dar.

Ebensowenig wie Campher verbindet sich Fenchon mit Bisulfit, es ist aber auch gegen Phenylhydrazin indifferent; dagegen liefert es mit Hydroxylamin[9]) ein Oxim, das man zweckmäßig nach der von Wallach[10]) gegebenen Vorschrift darstellt.

Danach werden einer Lösung von 5 g Fenchon in 80 ccm absoluten Alkohols eine Auflösung von 11 g Hydroxylaminchlorhydrat in 11 g heißen Wassers und 6 g gepulverter Pottasche zugesetzt. Nach einigem Stehen kristallisiert — namentlich wenn etwas Alkohol verdunstet — das Oxim aus, das durch Umkristallisieren aus Alkohol, Essigester oder Äther zu reinigen ist.

---

1) Wallach, Liebigs Annalen **263** (1891), 134.

2) Gardner u. Cockburn, Journ. chem. Soc. **73** (1898), 708.

3) Nametkin, Ljubowkowa u. Chochriakowa, Chem. Zentralbl. **1923**, III. 1012.

4) Journ. f. prakt. Chem. II. **106** (1923), 336.

5) Chem. Ztg. **29** (1905), 1313; Berl. Berichte **39** (1906), 2581; **40** (1907), 439.

6) Berl. Berichte **50** (1917), 1362.

7) Marsh, Journ. chem. Soc. **75** (1899), 1058. — Wallach, Liebigs Annalen **315** (1901), 295.

8) Berl. Berichte **39** (1906), 2578.

9) Wallach, Liebigs Annalen **263** (1891), 136.

10) Ebenda **272** (1893), 104.

Die aktiven Formen haben den Smp. 164 bis 165°; die inaktive Form schmilzt bei 158 bis 160°. Das Fenchonoxim verhält sich insofern dem Campheroxim gleich, als es durch Wasserabspaltung in die Nitrile der den Campholensäuren isomeren Fencholensäuren, $C_{10}H_{15}N$, übergeht.

Bei der Darstellung von d-Fenchonoxim nach dem von Rimini[1]) angegebenen Verfahren (4- bis 6stündiges Erhitzen von Fenchon, gelöst in Alkohol, mit Natriumhydroxyd in größerer Menge und Hydroxylaminchlorhydrat) erhielt Delépine[2]) ein Oxim mit den Konstanten: Smp. 123°, $[\alpha]_D + 129,3°$. Zum Unterschied von den bisher bekannten, nach der Wallachschen Vorschrift erhaltenen d- oder l-Fenchonoximen (Smp. 164 bis 165°; $[\alpha]_D \pm 48°$) — den α-Fenchonoximen — bezeichnet Delépine das Produkt vom Smp. 123° als β-Fenchonoxim. Ein mit alkoholischer Lauge erhitztes α-Fenchonoxim geht nicht in die β-Form über. Andrerseits verwandelt sich letztere unter gewissen Bedingungen (z. B. Erhitzen der angesäuerten alkoholischen Lösung mit Salzsäure oder Essigsäure oder längeres Stehenlassen der alkoholischen Lösung) in die α-Verbindung. Einwirkung von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf β-Fenchonoxim in alkoholischer Lösung veranlaßt eine Steigerung des Drehungsvermögens von 129° bis auf 170°, wahrscheinlich unter Bildung eines Salzes. Durch Lösen des β-Oxims in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak wird die Drehung nicht merklich verändert.

Auf Grund dieser Beobachtungen gibt Delépine ein Verfahren zur Identifizierung von Fenchon in einem Fenchon-Camphergemisch:

Man führt das Gemisch nach Rimini in die Oxime über und isoliert das entstandene β-Fenchonoxim durch Verdünnen der alkalischen Lösung, in der Campheroxim gelöst bleibt. Die optische Drehung des so erhaltenen rohen β-Fenchonoxims ist nach Delépines Erfahrungen immer größer als $\pm 115°$. Durch Isomerisation wird das β-Oxim schließlich in die α-Verbindung, deren Drehung etwa $\pm 45°$ beträgt, umgewandelt.

Das Semicarbazon des Fenchons bildet sich nur außerordentlich langsam. Ein bequemer Weg zu seiner Darstellung ist von Wallach[3]) angegeben worden:

---

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, II. (1896), 502.
[2]) Bull. Soc. chim. IV. **35** (1924), 1330.
[3]) Liebigs Annalen **353** (1907), 211.

10 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Natriumacetat werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit dem Reagens eine Auflösung von 10 g Fenchon in 50 ccm Alkohol vermischt. Man läßt die klare Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mindestens zwei Wochen stehen und destilliert dann das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf. Es geht Alkohol und unverbrauchtes Fenchon über, während in dem Destillationsrückstande das in kochendem Wasser nicht ganz unlösliche Semicarbazon teils auskristallisiert, teils in kompakter Masse zurückbleibt. Aus verdünnten alkoholischen Lösungen kristallisiert es in scharf ausgebildeten, centimetergroßen, glänzenden, dicken rhombischen Prismen, die bei 182 bis 183° schmelzen. Die inaktive Form schmilzt bei 172 bis 173° und besitzt geringeres Kristallisationsvermögen.

Da sich das Semicarbazon des Camphers viel schneller bildet, so kann dieses Verhalten zur Abscheidung von Campher aus Fenchon benutzt werden[1]. Eine andere, von Semmler[2] angegebene Trennungsmethode beruht auf dem verschiedenen Verhalten beider Ketone beim Kochen mit Natrium. Campher reagiert dabei unter Bildung von Natriumcampher, während Fenchon unverändert bleiben soll. Durch Untersuchungen Wallachs[3] hat sich aber herausgestellt, daß auch Fenchon beim Kochen mit Natrium nicht unverändert bleibt, sondern schließlich ebenso vollständig umgewandelt werden kann wie Campher, nur geht die Reaktion viel langsamer vor sich. Es ist also zu beachten, daß bei einer Trennung des Fenchons vom Campher durch Destillation über Natrium große Verluste eintreten.

Schließlich sei noch auf eine von Leroide[4] mit Hilfe von Aluminiumchlorid ausgeführte Trennung hingewiesen.

Thujon.

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

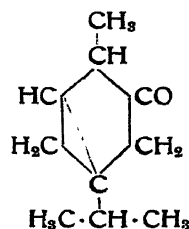
Thujon kommt in zwei physikalisch isomeren Formen vor, nämlich als linksdrehendes α-Thujon und als rechtsdrehendes β-Thujon (Tanaceton Semmlers). Die beiden Modifikationen sind keine optischen Antipoden. Sie lassen sich durch ihre Semicarbazone scharf auseinanderhalten und werden durch Be-

---

[1] Wallach, Liebigs Annalen **353** (1907), 213ff.
[2] Berl. Berichte **40** (1907), 4591.
[3] Liebigs Annalen **369** (1909), 65.
[4] Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1909**, 38; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 185.

handlung mit Alkali zum Teil ineinander verwandelt[1]). Thujon wurde gleichzeitig von Wallach[2]) und Semmler[3]) entdeckt, und zwar von Wallach als linksdrehendes Thujon im Thujaöl, von Semmler als rechtsdrehendes Thujon im Rainfarnöl. Semmler nannte letzteres Keton Tanaceton, während Wallach dieser rechtsdrehenden Form den Namen β-Thujon gegeben hat.

Außer in den genannten Ölen kommt Thujon noch in einigen anderen vor, und zwar α-Thujon im Blätteröl von *Thuja plicata,* im Salbeiöl und im Öl von *Artemisia Barrelieri, A. indica* und *Boronia thujona,* β-Thujon im Salbeiöl, Öl von *Artemisia Barrelieri, A. arborescens, Boronia thujona,* wahrscheinlich in dem Öl von *Pycnanthemum lanceolatum* und besonders im Wermutöl. Thujon ist ferner, unbestimmt, ob in der einen oder andern Modifikation, gefunden worden im Öl von *Ramona stachyoides, Artemisia serrata, A. selegensis* und im Schafgarbenöl. Aus thujonreichen Ölen, wie Rainfarnöl und dem Öle von *Artemisia Barrelieri,* läßt sich das Keton bequem in Gestalt seiner Bisulfitverbindung abscheiden, die beim Zerlegen mit Soda reines Thujon liefert. Zur Darstellung der Bisulfitverbindung nimmt man Ammoniumbisulfit, setzt zweckmäßig etwas Alkohol zu und läßt das Gemisch unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen.

CH_3
CH
HC CO
H_2C CH_2
C
$H_3C \cdot CH \cdot CH_3$

Thujon ist eine farblose, angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit. Für das aus der Bisulfitverbindung oder dem Semicarbazon regenerierte Keton fand Wallach[4]): d_{19° 0,9175, n_D 1,45109, d_{20° 0,916, n_D 1,4507.

Ferner stellte er[5]) fest für α-Thujon, das aus dem Semicarbazon durch verdünnte Schwefelsäure regeneriert war: Sdp. 200 bis 201°, d 0,912, α_D — 5° 13′, n_{D22° 1,4503. Wurde zum Regenerieren Phthalsäureanhydrid angewandt, so beobachtete man eine Drehung von $[\alpha]_D$ — 10,23°. Für β-Thujon, das aus dem Semicarbazon erhalten war, wurde $[\alpha]_D$ + 76,16° gefunden. Durch Alkali geht das α-Thujon äußerst leicht in β-Thujon über,

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 249.
[2]) Liebigs Annalen **272** (1893), 99.
[3]) Berl. Berichte **25** (1892), 3343.
[4]) Ebenda **28** (1895), 1965.
[5]) Liebigs Annalen **336** (1904), 263.

was eventuell bei der Feststellung der Natur eines zu untersuchenden Thujons zu beachten ist.

Schimmel & Co. fanden für β-Thujon: $d_{15°}$ 0,9209 bis 0,9217, α_D + 68° 16′ bis + 70° 58′, $n_{D20°}$ 1,44962 bis 1,45422, löslich in etwa 10 Vol. 60 %igen und in 2,5 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols.

Zersetzt man das Semicarbazon des α-Thujons mit Phthalsäureanhydrid und entfernt das abgespaltete Thujon durch einen Wasserdampfstrom, so erhält man, wie Paolini[1]) gefunden hat, l-α-Thujon mit α_D — 10° 23′. Erwärmt man aber das Gemisch von Semicarbazon und Phthalsäureanhydrid eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, so gewinnt man d-α-Thujon mit α_D + 10° 23′. Beide Thujone gemischt, geben inaktives rac. Thujon.

Thujon ist ein gesättigtes Keton, jedoch wird es von Permanganat ziemlich leicht angegriffen. Brom wirkt substituierend.

Abweichend von Campher und Fenchon verbindet sich Thujon, wie bereits erwähnt, mit Bisulfit. Mit Hydroxylamin liefert es ein bei 54 bis 55° schmelzendes Oxim[2]), das dem β-Thujon entspricht, während das Oxim des α-Thujons flüssig ist. Das kristallisierte Oxim kann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in ein bei 90° schmelzendes Isoxim[3]) und durch Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure in Carvacrylamin übergeführt werden[4]). Durch Umsetzung mit Semicarbazidlösung[3]) gibt das α-Thujon ein kristallisierendes Semicarbazon, das bei 186 bis 188°[5]) schmilzt. Außerdem existiert eine amorphe, unscharf bei 110° schmelzende Modifikation. Vom β-Thujon leitet sich ein bei 174 bis 175° schmelzendes, hexagonales Semicarbazon ab, das von selbst in eine stabile, bei 170 bis 172° schmelzende rhombische Form übergeht.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht Thujon in den zugehörigen sekundären Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Thujylalkohol, über[6]), der bereits auf S. 482 besprochen worden ist. Bei der

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1926**, I. 3600.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **277** (1893), 159. — Semmler, Berl. Berichte **25** (1892), 3344.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **286** (1895), 94; **336** (1904), 270.

[4]) Semmler, Berl. Berichte **25** (1892), 3352.

[5]) Das gilt für die ganz reine Verbindung; gewöhnlich wird gefunden 184,5 bis 186°.

[6]) Semmler, Berl. Berichte **25** (1892), 3344.

Hydrierung von Thujon mit Wasserstoff und Nickel bei 175 bis 180°[1]) entsteht Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, ein Keton, das auch durch Oxydation von Thujamenthol, $C_{10}H_{20}O$, erhalten werden kann. Durch Wasserstoff und Palladium[2]) läßt sich Thujon nicht reduzieren.

Bei der Oxydation von Thujon mit Permanganat in der Kälte entsteht eine gesättigte Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$[3]), die α-Thujaketosäure (α-Tanacetoncarbonsäure), Smp. 75 bis 76°, die sehr leicht, z. B. durch Erwärmen oder durch Destillation im Vakuum, in die isomere, ungesättigte β-Thujaketosäure, Smp. 78 bis 79°, übergeht. Durch Einwirkung von Hypobromit entstehen die entsprechenden Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$[4]), von denen die α-Säure bei 141,5°, die β-Säure bei 116 bis 118° schmilzt. Beide Ketosäuren liefern bei der trocknen Destillation ein ähnlich wie Methylheptenon riechendes Keton $C_9H_{16}O$, das Thujaketon[5]). Ferner können die Ketosäuren zur δ-(ω-)Dimethyllävulinsäure, Smp. 32°, abgebaut werden[6]).

α-Thujaketosäure findet sich in lange gelagertem Thujon und in alten thujonhaltigen Ölen[7]) und kann leicht durch Ausschütteln mit Natronlauge daraus abgeschieden und gekennzeichnet werden.

Wird Thujon in geschlossenen Röhren längere Zeit auf 280° erhitzt, so geht es in ein carvonähnlich riechendes, ungesättigtes Keton der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, Carvotanaceton, über[8]). Dieselbe Umwandlung scheint schon bei längerem Sieden des Thujons vor sich zu gehen, wie aus der Abnahme des Drehungsvermögens zu schließen ist. Ein anderes isomeres, ebenfalls ungesättigtes Keton, Isothujon, entsteht beim Erwärmen von Thujon mit verdünnter Schwefel-

---

[1]) Godchot, Compt. rend. 158 (1914), 1807.
[2]) Wallach, Liebigs Annalen 381 (1911), 85.
[3]) Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3347. — Wallach, Liebigs Annalen 272 (1893), 111; Berl. Berichte 30 (1897), 423.
[4]) Semmler, ebenda 3346.
[5]) Wallach, Liebigs Annalen 272 (1893), 116; 275 (1893), 164.
[6]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 30 (1897), 429; 31 (1898), 2311.
[7]) Wallach, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919, Sitzung vom 18. Juli, S. 13.
[8]) Semmler, Berl. Berichte 27 (1889), 895.

säure[1]. Durch Reduktion geht Isothujon in gesättigtes Thujamenthol über. Thujon wird beim Kochen mit einer Lösung von Eisenchlorid in Carvacrol umgewandelt.

Auf Grund des physikalischen und chemischen Verhaltens hat Semmler[2] für das Thujon die oben angegebene Konstitutionsformel aufgestellt, die etwas später auch von Wallach[3] angenommen worden ist.

Zur Charakterisierung des Thujons ist das Tribromid am geeignetsten, das man nach Wallach[4] am besten in der Weise darstellt, daß man 5 g Thujon in einem großen Becherglase in 30 ccm Petroläther löst und zu dieser Lösung auf einmal 5 ccm Brom gibt. Nach einigen Sekunden tritt eine ziemlich heftige Reaktion unter beträchtlicher Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Ist diese beendigt, so scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels das Tribromid allmählich als Kristallmasse aus, die durch Waschen mit kaltem Alkohol von anhängendem Öle zu befreien und aus heißem Essigäther umzukristallisieren ist; der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 121 bis 122°. Durch Umsetzung mit methyl- oder äthylalkoholischem Kali können daraus Phenole $C_{10}H_{11}Br(OH)(OCH_3)$ und $C_{10}H_{11}Br(OH)(OC_2H_5)$ dargestellt werden, von denen jenes bei 156 bis 157°, dieses bei 144 bis 145° schmilzt.

Zur Identifizierung der α- und β-Form des Thujons bedient man sich der oben näher beschriebenen Semicarbazone.

Infolge der in Frankreich und der Schweiz erlassenen Absinthverbote sind über den Nachweis von Thujon eine Reihe von Arbeiten erschienen, aus denen hervorgeht, daß die bisher vorgeschlagenen Erkennungsmethoden (Farbreaktionen) nicht mit Unrecht stark angegriffen werden[5].

---

[1] Wallach, Liebigs Annalen **286** (1895), 101; **323** (1902), 334; Berl. Berichte **28** (1895), 1958; **30** (1897), 26.

[2] Berl. Berichte **33** (1900), 275, 2454.

[3] Liebigs Annalen **323** (1902), 371.

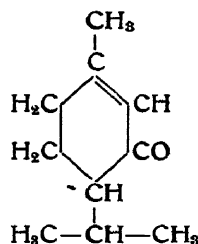
[4] Ebenda **275** (1893), 179; **286** (1895), 109.

[5] Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 109; Oktober **1907**, 98; April **1908**, 107; Oktober **1908**, 131; April **1909**, 90; Oktober **1909**, 122; Oktober **1911**, 96. — Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **49** (1911), 337, 418, 507.

Δ^1-Menthenon-3 (Piperiton).

$C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152.

Das menthonähnlich riechende Keton Δ^1-Menthenon-3 ist zuerst von Wallach[1]) im Jahre 1908 durch Dehydratation von 1,3,4-Trioxymenthan dargestellt worden. Schimmel & Co.[2]) fanden es i. J. 1910 im japanischen Pfefferminzöl und später auch im Campheröl. Die von Baker und Smith i. J. 1902 aus dem Öl von *Eucalyptus dives* gewonnene Verbindung, die sie Piperiton nannten, und der sie die Formel $C_{10}H_{18}O$ beilegten, wurde später als Δ^1-Menthenon-3 erkannt[3]).

CH_3
C
H_2C CH
H_2C CO
CH
$H_3C—CH—CH_3$

Δ^1-Menthenon-3 ist ein charakteristischer Bestandteil der Eucalyptusöle der „Peppermintgruppe", fast immer begleitet von l-α-Phellandren, und zwar findet es sich in den Ölen von *Eucalyptus coriacea, E. Sieberiana, oreades, dives, radiata, Delegatensis, Andrewsi, taeniola* und *apiculata* (im letztgenannten ohne Phellandren). Die Öle von *Andropogon ivarancusa, Cymbopogon sennaarensis* und von *Mentha pulegium* var. *hirsuta* enthalten ebenfalls Piperiton.

Während das synthetisch dargestellte Keton inaktiv ist, kommt es in ätherischen Ölen auch in beiden aktiven Formen vor, die aber sehr leicht, z. B. durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° racemisiert werden.

Eigenschaften: Inaktives Menthenon. Sdp. 235 bis 237°; $d_{19°}$ 0,9375; $n_{D20°}$ 1,4875[4]). Für das über das α-Semicarbazon gereinigte racemische Keton wurde gefunden: Sdp. 113° (18 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9331, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,4845, und für d-Piperiton: Sdp. 116 bis 118,5° (20 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9344, $[\alpha]_{D20°} + 49,13°$, für l-Piperiton: Sdp. 109,5 bis 110,5° (15 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9324, $[\alpha]_{D20°} - 51,53°$[5]).

Bei vorsichtiger Oxydation des Δ^1-Menthenons mit Permanganat entstehen außer Ameisensäure α-Oxy-α-methyl-α'-iso-

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 362 (1908), 271.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 79.

[3]) Baker u. Smith, A research on the Eucalypts. 2. Aufl. 1920, S. 390. — Bericht von Schimmel & Co. 1921, 24, Anm. 4. — Givaudan & Co., Perfum. Record 12 (1921), 80.

[4]) Wallach, Liebigs Annalen 362 (1908), 271.

[5]) Read u. Smith, Journ. chem. Soc. 121 (1922), 1863; 123 (1923), 2267.

propyladipinsäure, α-Isopropyl-γ-acetylbuttersäure, α-Isopropylglutarsäure[1]) und Diosphenol[2]).

Bei Verwendung von Eisenchlorid als Oxydationsmittel entsteht Thymol[1]).

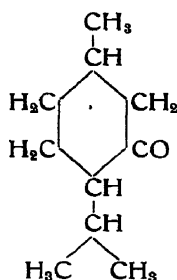
Bei der Reduktion[3]) des Piperitons mit Natrium und Alkohol erhält man Isomenthol (Smp. 39 bis 41°); reduziert man mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, so wird Menthon gebildet; die Reduktion auf elektrolytischem Wege führt zu Isomenthon.

Mit Hydroxylamin werden zwei isomere Oxime vom Smp. 118 bis 119° und 88 bis 89°[4]) und ein bei 164 bis 165° schmelzendes Oxaminooxim erhalten[1]).

Piperiton bildet zwei inaktive Semicarbazone vom Smp. 226 bis 227° und 174 bis 176°[4]). Es vereinigt sich leicht mit Natriumbisulfit oder -sulfit und kann mit Lauge aus diesen Verbindungen wieder abgeschieden werden. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich das im Abschnitt: „Prüfung der ätherischen Öle" beschriebene Verfahren von Burgess.

Piperiton wird neuerdings in großem Maßstabe zur technischen Gewinnung von Menthol und von Thymol verwendet. Als Ausgangsmaterial dient hauptsächlich das Öl von *Eucalyptus dives*.

Menthon.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Menthon kommt in beiden optischen Modifikationen in der Natur vor. Als d-Menthon hat man es nachgewiesen im Öl von *Barosma pulchellum* und im Öl von *Nepeta japonica*; als l-Menthon im Réunion-Geraniumöl, im Öl von *Pelargonium graveolens*, im Buccoblätteröl, Pfefferminzöl, Pennyroyalöl und den Ölen von *Calamintha nepeta* und *Micromeria japonica*. Im Poleiöl (von *Mentha pulegium*), im Öl von *Bystropogon origanifolius* und im Cassieblütenöl (?) ist gleichfalls Menthon gefunden worden,

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co Oktober 1910, 79.

[2]) Roberts, Journ. chem. Soc. 107 (1915), 1465.

[3]) Hughesdon, Smith u. Read, Journ. Soc. chem. Ind. 42 (1923), T. 339.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 79. — Read u. Smith, Journ. chem. Soc. 121 (1922), 1863; 123 (1923), 2267.

in den betreffenden Arbeiten ist aber die Drehung nicht angegeben.

Da sich Menthon nicht mit Bisulfiten verbindet und durch fraktionierte Destillation allein von den begleitenden Verbindungen nicht zu befreien ist, so kann es nur mit Hilfe seines Oxims oder Semicarbazons aus den betreffenden Ölfraktionen isoliert werden; es ist jedoch zu beachten, daß sich bei der Spaltung dieser Verbindungen, die meist durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt wird, das Drehungsvermögen des Ketons ändert.

Durch Oxydation des natürlichen Menthols mit dem von Beckmann empfohlenen Chromsäuregemisch gelangt man leicht zu reinem l-Menthon mit normalem Drehungsvermögen[1]).

Reines Menthon ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die Pfefferminzgeruch und schwach kühlenden, bitteren Geschmack besitzt. Für das aus Menthol durch Oxydation gewonnene Keton fanden Beckmann[2]): Sdp. 207°, d_{20° 0,8960, $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 28,18°, n_{D12° 1,4525 und ferner Binz: d_{24° 0,8934, $[\alpha]_{D24^\circ}$ — 27,67°[3]). Das aus dem Semicarbazon (Smp. 184°) regenerierte Menthon besitzt nach Wallach: Sdp. 208°, d 0,894, n_D 1,4496[4]). Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet: d_{15° 0,894 bis 0,899, α_D — 20° 27′ bis — 26° 10′, n_{D20° 1,450 bis 1,451, löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols. — d_{15° 0,8971, α_D — 26° 10′, $[\alpha]_D$ — 29,17°.

Da Menthon, wie aus der Formel ersichtlich ist, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, so sind sechs stereoisomere Formen möglich. Man hat es daher häufig mit Gemengen verschiedener, schwer zu trennender Modifikationen zu tun, die sowohl durch Säuren wie durch Basen invertiert werden, was durch Änderung des Drehungsvermögens zum Ausdruck kommt. Erhitzt man l-Menthon mit reduziertem Kupfer auf 200°, so bilden sich über 50 % d-Menthon. Steigert man die Temperatur auf 300°, so entsteht Thymol[5]).

Wird l-Menthon bei niederer Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so geht es in das rechtsdrehende

---

[1]) Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 325.
[2]) Ebenda, 327.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1893), 727.
[4]) Berl. Berichte 28 (1895), 1963.
[5]) Komatsu u. Kurata, Journ. Soc. chem. Ind. 44 (1925), B. 863.

Isomere über[1]). Auf diese Weise erhielt Beckmann scheinbar ein d-Menthon von gleicher Drehungsintensität ($[\alpha]_D + 28,1°$) wie das angewandte l-Menthon ($[\alpha]_D - 28,5°$); es stellte sich aber heraus, daß ersteres nicht der optische Antipode des letzteren war, sondern aus einem Gemisch von unverändertem l-Menthon mit einem stärker drehenden d-Isomenthon bestand. Ein sehr hoch drehendes d-Isomenthon bekam er auf folgendem Wege: Menthonoxim wurde reduziert, das dabei entstehende Menthylamin mit salpetriger Säure behandelt und das gebildete Menthol oxydiert. Das Isomenthon zeigte die spezifische Drehung $+ 93,2°$[2]).

Beckmann ist der Ansicht, daß dieser Drehungswechsel durch Behandlung mit Säuren unter intermediärer Enolisierung erfolgt; dafür spricht auch die Beobachtung von Mannich und Hâncu[3]), daß sich aus l-Menthon ($[\alpha]_D - 22,4°$) durch längeres Erhitzen mit Acetanhydrid auf 240° der Ester des 1-Methyl-4-methoäthylcyclohexen-(2 oder 3)-ols-3 (Sdp. 98° bei 11 mm; $\alpha_D + 6,65°$) bildet, aus dem durch Verseifung ein rechtsdrehendes Menthon ($\alpha_D + 1,54°$ im 20 mm-Rohr) entsteht.

Über die Rotationsdispersion und die Inversion des l-Menthons sind von Großmann und Brauer[4]) eingehende Untersuchungen gemacht worden.

Bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es in den zugehörigen sekundären Alkohol l-Menthol, $C_{10}H_{20}O$, über; daneben entstehen geringe Mengen eines schwach rechts drehenden Isomenthols, bei Verwendung indifferenter Lösungsmittel auch das bei 94° schmelzende Menthopinakon[5]). Ähnlich verläuft die Reaktion, wenn man Wasserstoff und Platinmohr[6]) verwendet. Bei der elektrolytischen Reduktion[7]) wird als Nebenprodukt Menthan erhalten. Über die technische Gewinnung von Menthol aus Menthon siehe Menthol auf S. 472.

---

[1]) Beckmann, loc. cit. 334.

[2]) Berl. Berichte **42** (1909), 847.

[3]) Ebenda **41** (1908), 570.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. **98** (1918), 9.

[5]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 18, 30. — Vgl. auch Skworzow, Journ. de Pharm. et Chim. **103** (1911), 294.

[6]) Vavon, Compt. rend. **155** (1912), 286.

[7]) Schall u. Kirst, Zeitschr. f. Elektrochemie **29** (1923), 537.

Wird Menthon mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydiert, so bildet sich zunächst eine flüssige Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ (Keto- oder Oxymenthylsäure)[1], die bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäuregemisch in die zweibasische β-Methyladipinsäure (β-Pimelinsäure Arths)[2] übergeht, also in dasselbe Abbauprodukt, das auch aus Pulegon und aus Citronellal entsteht.

Mit Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung kondensiert sich das l-Menthon leicht zu dem bei 60 bis 61° schmelzenden l-Menthonoxim[3]; die anderen Modifikationen des Menthons geben höher schmelzende oder flüssige Oxime.

Wird das Oxim mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, so geht es in ein aliphatisches Nitril, $C_9H_{17}CN$, über, das bei weiterer Umwandlung Verbindungen liefert, die große Ähnlichkeit mit den Gliedern der Citronellalreihe aufweisen[4]. Durch Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht aus dem l-Menthonoxim ein Laktam, das Menthonisoxim, Smp. 119°[5].

Semicarbazid reagiert auf Menthon unter Bildung des in Nadeln kristallisierenden, bei 184° schmelzenden Semicarbazons[6]. Zu erwähnen sind auch das Thiosemicarbazon vom Smp. 155 bis 157° und das bei 177° schmelzende Semioxamazon.

Läßt man Isoamylnitrit und Salzsäure in der Kälte auf Menthon einwirken, so bildet sich neben Bisnitrosomenthon, $(C_{10}H_{17}O \cdot NO)_2$, Smp. 112,5°, das bei 103° schmelzende Oxim der Ketomenthylsäure, des ersten Oxydationsproduktes des Menthons[7].

Wirkt Brom (2 Mol.) auf Menthon (1 Mol.) in Chloroformlösung ein, so entsteht ein kristallisierendes Dibrommenthon,

---

[1]) Beckmann u. Mehrländer, Liebigs Annalen 289 (1896), 368.

[2]) Arth, Annales de Chim. et Phys. VI. 7 (1886), 433. — Beckmann u. Mehrländer, loc. cit. 378. — Manasse u. Rupe, Berl. Berichte 27 (1894), 1818.

[3]) Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 330. — Wallach, Liebigs Annalen 277 (1893), 157; 278 (1894), 304.

[4]) Wallach, Liebigs Annalen 278 (1894), 308; 296 (1897), 120; 312 (1900), 171.

[5]) Beckmann u. Mehrländer, Berl. Berichte 20 (1887), 1508. — Wallach, Liebigs Annalen 278 (1894), 304.

[6]) Wallach, Berl. Berichte 28 (1895), 1963. — Beckmann, Liebigs Annalen 289 (1896), 366.

[7]) Baeyer u. Manasse, Berl. Berichte 27 (1894), 1913, 1914; s. auch Baeyer u. Oehler, Berl. Berichte 29 (1896), 27.

$C_{10}H_{16}Br_2O$ (Smp. 79 bis 80°), das durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolin in Thymol überführbar ist[1]).

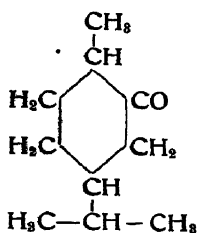
Diese Umwandlungen, sowie auch die von Jünger und Klages[2]) bewirkte Überführung des Menthons in 3-Chlorcymol, stehen im Einklang mit der ihm zugeschriebenen, obenstehenden Formel, die auch die Verwandtschaft des Menthons mit dem Pulegon zum Ausdruck bringt.

Um Menthon zu identifizieren, benutzt man entweder das Semicarbazon oder das Oxim, deren Darstellung in üblicher Weise erfolgt. Zur weiteren Charakterisierung kann man das Keton zu Menthol reduzieren und dieses in den Benzoësäureester überführen (siehe Menthol). Über quantitative Menthonbestimmung siehe im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle" unter Ketonbestimmung.

Tetrahydrocarvon.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

l-Tetrahydrocarvon (p-Menthanon-2, Carvomenthon) ist im Öl von *Blumea Malcolmii*[3]) zu etwa 16 % enthalten und hat die Konstanten: Sdp. 218,5 bis 219° (705 mm), $[\alpha]_{D30°}$ — 9,33°, l-Oxim Smp. 96 bis 97°, Semicarbazon Smp. 194 bis 195°. Das Tetrahydrocarvon, das in seiner racemischen und auch in der optisch aktiven Form bereits synthetisch gewonnen wurde, war bis jetzt in der Natur noch nicht aufgefunden worden.

CH_3
CH
H_2C CO
H_2C CH_2
CH
H_3C—CH—CH_3

Jonon.

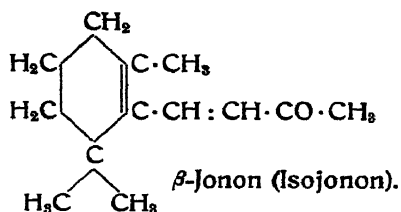
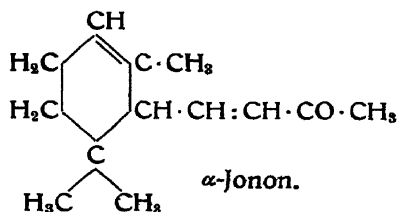
$C_{13}H_{20}O$. Mol.-Gew. 192.

Dieser in der Natur bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesene Veilchenriechstoff wurde zum ersten Male im Jahre 1893 von Tiemann und Krüger[4]) synthetisch dargestellt. Seitdem

---

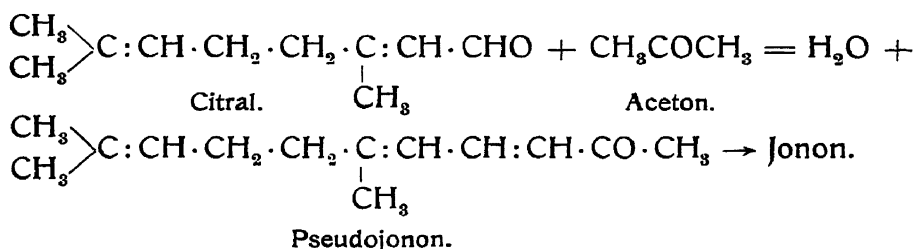
[1]) Beckmann u. Eickelberg, Berl. Berichte **29** (1896), 418.
[2]) Berl. Berichte **29** (1896), 315.
[3]) Journ. chem. Soc. **121** (1922), 876.
[4]) Berl. Berichte **26** (1893), 2691.

ist zur Herstellung der „Veilchenketone", d. i. des Jonons und seiner Homologen, eine große Zahl von Patenten erteilt worden.

```
          CH                                      CH2
  H2C  //    \  C·CH3                      H2C  /    \  C·CH3
     |          |                             |       ||
  H2C  \     /  CH·CH:CH·CO·CH3            H2C  \    /  C·CH:CH·CO·CH3
          C                                       C
        /   \         α-Jonon.                  /   \        β-Jonon (Isojonon).
    H3C      CH3                            H3C      CH3
```

Die Darstellung des Jonons beruht auf der Kondensation des olefinischen Aldehyds Citral mit Aceton, unter Verwendung alkalischer Reagenzien, zum olefinischen Keton Pseudojonon der Formel $C_{13}H_{20}O$, das, unter der Einwirkung stark oder schwächer saurer Mittel, bei niederer oder höherer Temperatur zu dem ungesättigten, cyclischen, isomeren Keton, dem Jonon, umgewandelt wird.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}:CH\cdot CHO + CH_3COCH_3 = H_2O +$$

Citral. Aceton.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow \text{Jonon.}$$

Pseudojonon.

Pseudojonon. Obwohl das Keton bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumbisulfitlauge nicht reagiert, liefert es doch damit bei längerem Erwärmen unter Lösung eine Hydrosulfonsäureverbindung[1]). Diese kann zur Darstellung des reinen Pseudojonons dienen, wenn sie durch öfteres Extrahieren mit Äther oder dergl. von Verunreinigungen (Verharzungsprodukten) befreit und dann aus ihr durch Alkali bei gewöhnlicher oder niederer Temperatur das Keton abgeschieden wird.

Gereinigtes Pseudojonon bildet ein hellgelbes, stark lichtbrechendes, etwas dickflüssiges Öl von wenig charakteristischem Geruch und folgenden Konstanten: Sdp. 143 bis 145° (12 mm), d_{20° 0,8980, n_D 1,53346. Von charakteristischen Derivaten des Pseudojonons ist das p-Bromphenylhydrazon zu nennen, das bei 102 bis 104° schmilzt.

---

[1]) Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 842.

Für die Invertierung des Pseudojonons zu Jonon kommen vor allem konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, ferner verdünnte Mineralsäuren sowie Lösungen von sauren Alkalisulfaten und Neutralsalze wie Natriumacetat und Magnesiumsulfat (im Autoklaven) in Betracht, und zwar soll die Einwirkung der ersteren bei niederer Temperatur kurze Zeit erfolgen, während bei letzteren zur Jononbildung längeres Erwärmen erforderlich ist. Bei allen diesen Reaktionen entstehen zwei Isomere, α- und β-Jonon[1]).

Jonon. Wie soeben erwähnt wurde, werden bei der Jononfabrikation stets Gemenge von zwei Isomeren gebildet, und zwar entsteht unter der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure oder bei langer Behandlung mit verdünnten Säuren[2]) ein zum großen Teil aus β-Jonon bestehendes Gemisch, während konzentrierte Phosphor- und Ameisensäure fast nur α-Jonon entstehen lassen. Gegen Bisulfitlauge verhält sich Jonon ebenso wie Pseudojonon, wie denn auch die in Wasser leicht lösliche Hydrosulfonsäureverbindung sich sehr gut zur Reinigung von Jonon eignet.

β-Jonon läßt sich aus der Bisulfitverbindung ohne weiteres durch Destillation mit Wasserdampf abscheiden, α-Jonon erst nach Zusatz von Lauge. Dieses Verhalten kann zur Trennung der beiden Isomeren benutzt werden.

Jonon ist, frisch destilliert, ein fast farbloses Öl von ausgesprochenem Cedernholzgeruch. Erst in sehr starker Verdünnung, z. B. in dünner Spirituslösung, nimmt man den Geruch der Veilchen wahr, der gleichzeitig etwas an den der Weinblüte erinnert. Bemerkenswert ist noch die Eigenschaft des Jonons, die Geruchsnerven zu betäuben.

Auch die durch die Hydrosulfonsäureverbindung gereinigten Jonone unterscheiden sich je nach den zur Isomerisation des Pseudojonons verwendeten Reagenzien beträchtlich in ihrem Gehalt an α- und β-Jonon und weichen folglich auch in ihren physikalischen Konstanten merklich voneinander ab. So führt Tiemann[3]) für reines, aus dem Gemisch der beiden Isomeren

---

[1]) Vgl. Hibbert u. Cannon, Kondensation von Citral mit Ketonen und Synthese einiger neuer Jonone. Journ. Americ. chem. Soc. **46** (1924), 119; Chem. Zentralbl. **1924**, I. 1025.

[2]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 868, 870.

[3]) Berl. Berichte **31** (1898), 851.

bestehendes Jonon folgende Konstanten an: Sdp. 126 bis 128° (10 mm), $d_{20°}$ 0,9351, n_D 1,507, während Schimmel & Co. an eigenen Fabrikaten beobachteten: Sdp. 104 bis 109° (4 bis 5 mm), $d_{15°}$ 0,9350 bis 0,9403, $d_{20°}$ 0,9335, $n_{D20°}$ 1,50335 bis 1,50510, löslich in 2,5 bis 3,0 Vol. 70 %igen Alkohols.

Im Geruch von α- und β-Jonon bestehen nur geringe, aber immerhin für den Fachmann erkennbare Unterschiede; der von α-Jonon ist frischer und duftiger als der seines Isomeren, der dagegen etwas streng ist und mehr den Charakter des Veilchenblättergeruchs hat. Ersteres ist deshalb auch das bevorzugtere.

Für α-Jonon bestimmte Tiemann[1]) folgende Eigenschaften: Sdp. 123 bis 124° (11 mm), $d_{20°}$ 0,932, n_D 1,4980. Chuit[2]) fand: Sdp. 127,6° (12 mm), $d_{15°}$ 0,9338, $n_{D17,2°}$ 1,50001.

Das p-Bromphenylhydrazon, das sich zur Charakterisierung von α-Jonon am besten eignet, schmilzt bei 142 bis 143°; es wird in Eisessiglösung hergestellt und aus verdünntem Methylalkohol oder Ligroin umkristallisiert. Das Semicarbazon schmilzt bei 107 bis 108° und 137 bis 138°, das Thiosemicarbazon bei 121°, das Oxim bei 89 bis 90°.

Die Konstanten des reinen β-Jonons sind nach Tiemann[3]) folgende: Sdp. 127 bis 128,5° (10 mm), $d_{17°}$ 0,946, $n_{D17°}$ 1,521; nach Chuit[4]): Sdp. 134,6° (12 mm), $d_{15°}$ 0,9488, $n_{D17,5°}$ 1,52008.

β-Jonon läßt sich am besten durch sein Semicarbazon[5]) vom Smp. 148 bis 149° identifizieren. Sein p-Bromphenylhydrazon schmilzt bei 116 bis 118°, sein Thiosemicarbazon bei 158°, sein Hydrazon bei 104 bis 105°; das Oxim ist flüssig.

α-Jonon wird von konzentrierter Schwefelsäure zu β-Jonon invertiert; umgekehrt läßt sich β-Jonon, wenn auch schwerer, durch alkoholisches Kali in jenes überführen.

Bei der Behandlung mit Permanganat wird α-Jonon zu Isogeronsäure, $C_9H_{16}O_3$, β-Jonon zu Oxyjonolacton, $C_{10}H_{16}O_3$, und Geronsäure, $C_9H_{16}O_3$, oxydiert[6]).

---

[1]) Berl. Berichte 31 (1898), 876.

[2]) Rev. gén. de Chim. 6 (1903), 432; Chem. Zentralbl. 1904, I. 280.

[3]) Berl. Berichte 31 (1898), 871, 879.

[4]) loc. cit.

[5]) Über die Reinigung und Trennung der Jononsemicarbazone siehe Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 875, 1736.

[6]) Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 857; 33 (1900), 3703, 3726.

α- und β-Jonon geben bei der Hydrierung mit Hilfe von Platinmetallen[1]) zwei verschiedene Dihydrojonone, die bei weiterer Zufuhr von Wasserstoff in dasselbe Tetrahydrojonon übergeführt werden.

Zu homologen Jononen gelangt man, indem man entweder Citral mit Homologen des Acetons[2]) kondensiert und das erhaltene homologe Pseudojonon in die Jononderivate überführt, oder durch Behandeln von Cyclocitral mit Acetonhomologen[3]). Aus Citral und Methyläthylketon erhält man die vier theoretisch möglichen Isomeren. Je nach der Art und der Konzentration der bei der Umwandlung der Pseudoverbindung angewandten Säuren entstehen hauptsächlich Methyljonone der α- oder der β-Reihe, die man wiederum durch ihr verschiedenes Verhalten zu Bisulfit trennen kann[2]).

α-Methyljonon a, in Bisulfit leichter löslich. Sdp. 137 bis 142° (15 mm); d_{20° 0,927; n_{D20° 1,5009; Semicarbazon, Smp. 144°.

α-Methyljonon b, in Bisulfit schwerer löslich. Sdp. 135 bis 140° (15 mm); d_{20° 0,931; n_{D20° 1,5003; Semicarbazon, Smp. 202°.

β-Methyljonon a, in Bisulfit leichter löslich. Sdp. 145 bis 151° (15 mm); d_{20° 0,935; n_{D20° 1,5097; Semicarbazon, Smp. 138 bis 139°.

β-Methyljonon b, in Bisulfit schwerer löslich. Sdp. 135 bis 140° (15 mm); d_{20° 0,936; n_{D20° 1,5073; Semicarbazon, Smp. 175 bis 176°.

Hydrierte Jonone oder Jononhomologe gewinnt man durch Kondensation von Citronellal mit Aceton oder dessen Homologen und Isomerisierung der entstandenen Dihydropseudojonone mittels Säuren. Auch Acetylpseudo- und Acetyljonone sind dargestellt worden.

Die physikalischen Eigenschaften eines Jononpräparats lassen keinen näheren Schluß auf seine Reinheit zu. Um es auf seinen Gehalt an reinem Jonon zu prüfen, muß man die eventuell anwesenden, bei der Fabrikation entstehenden Nebenprodukte entfernen.

---

[1]) Skita, ebenda 45 (1912), 3312. — Ruzicka [Helvet. chim. acta 2 (1919), 352] erhielt bei der gleichen Behandlung nur Tetrahydrojonon.

[2]) Haarmann u. Reimer, D.R.P. 150827; Chem. Zentralbl. 1904, I. 1379.

[3]) Dieselben, D.R.P. 133758; Chem. Zentralbl. 1902, II. 613.

Zu dem Zwecke kocht man das betreffende Öl mit der dreifachen Gewichtsmenge Natriumbisulfitlauge, deren freie schweflige Säure durch verdünnte Sodalösung abgestumpft worden ist, 10 bis 15 Stunden lang, je nachdem das Jonon leicht oder langsam mit Bisulfit reagiert, am Rückflußkühler. Der von Schmidt[1]) vorgeschriebene Alkoholzusatz ist nach Beobachtungen von Schimmel & Co. überflüssig. Zur Entfernung der nicht mit Bisulfitlauge reagierenden Anteile wird nach dem Verdünnen mit Wasser viermal mit Äther extrahiert. Liegt relativ reines Jonon vor, so tritt auf Wasserzusatz nur schwache Trübung, im gegenteiligen Falle Ölabscheidung ein. Falls die extrahierten Anteile noch nach Jonon riechen, ist eine nochmalige Behandlung nötig. Die Differenz zwischen dem angewandten und extrahierten Öle gibt den Gehalt an Jonon an. Die Konstanten des aus der Bisulfitlösung durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Lauge abgeschiedenen Jonons sowie sein Semicarbazon oder p-Bromphenylhydrazon lassen einen annähernden Schluß auf das gegenseitige Mengenverhältnis von α- und β-Jonon zu.

Es empfiehlt sich, Jononpräparate noch besonders auf einen Gehalt an Spiritus zu prüfen, da derartig verfälschte Produkte mehrfach angetroffen worden sind. Auch Phthalsäureester wird als Verfälschungsmittel benutzt[2]).

Da der Name Jonon gesetzlich geschützt ist, kommen nach Ablauf der Patente Jononpräparate unter den Bezeichnungen Neoviolon, Novoviol, Iraldein, Violette, Veilchenöl, Viorodon, Allovione, Irisolette, Iralia, Miovol, Jonardon, Violan, ferner Methyljonone unter den Namen Novoviolon, Methylviolette, Iraline, Iridoline usw. in den Handel.

Iron.

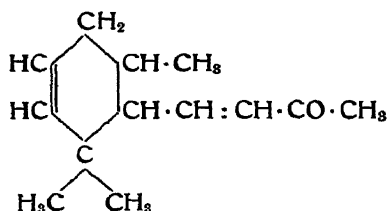
$C_{13}H_{20}O$. Mol.-Gew. 192.

Iron ist bisher nur im Irisöl, dem ätherischen Öl der Veilchenwurzeln *(Iris florentina, I. pallida, I. germanica)*, aufgefunden worden. Möglicherweise ist es auch im Goldlack-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **13** (1900), 189.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 72.

blütenöl enthalten. Tiemann und Krüger[1]) haben es zuerst aus der Veilchenwurzel isoliert und als ein cyclisches, mit Jonon isomeres Keton erkannt. Sie gewannen es durch Extraktion der gepulverten Iriswurzel mit organischen Lösungsmitteln und Wasserdampfdestillation des erhaltenen Extrakts. Seitdem flüssiges Irisöl im Handel zu haben ist, kann man Iron in einfacherer Weise hieraus durch fraktionierte Destillation gewinnen; es findet sich in der bei 4 mm Druck zwischen 105 und 120° siedenden Fraktion. Zur Reinigung führt man es in das Oxim oder Phenylhydrazon über, woraus es sich bequem regenerieren läßt.

```
          CH2
        /    \
  HC //        \ CH·CH3
    ||          |
  HC \\        / CH·CH:CH·CO·CH3
        \    /
          C
        /   \
    H3C      CH3
```

Iron ist ein farbloses Öl von eigenartigem, an Veilchenwurzel erinnerndem Geruch[2]), der aber erst in starker Verdünnung dem gewisser Veilchensorten gleicht. Tiemann und Krüger (loc. cit.) geben für das sorgfältig gereinigte Keton folgende Konstanten an: Sdp. 144° (16 mm), d_{20° 0,939, α_D etwa + 40°, n_{D20° 1,50113.

Schimmel & Co. beobachteten an einem aus dem Natronsalz der Phenylhydrazinsulfosäureverbindung[3]) abgeschiedenen Präparat: Sdp. 111 bis 112° (2 mm), d_{15° 0,9391, α_D + 33°31′, n_{D20° 1,50173.

Zu seiner Charakterisierung eignet sich vortrefflich das p-Bromphenylhydrazon, das nach Beobachtungen von Schimmel & Co. bei 174 bis 175° schmilzt[4]). Es wird aus Methylalkohol gereinigt. Das Ironthiosemicarbazon schmilzt nach Chuit[5]) bei 181°. Das Oxim kristallisiert schwer und schmilzt bei 121,5°. Der von Schimmel & Co. bei 70 bis 80° gefundene Schmelzpunkt des amorphen Semicarbazons[6]) läßt vermuten, daß in ihm ein Gemisch isomerer Derivate vorliegt.

---

[1]) Berl. Berichte 26 (1893), 2675.

[2]) Tiemanns Beobachtung, daß Iron einen scharfen Geruch habe, trifft nicht zu.

[3]) Vgl. das Jonongutachten von v. Baeyer, Berlin 1899, S. 22.

[4]) Tiemann und Krüger geben als Schmelzpunkt 168 bis 170° an.

[5]) Rev. gén. de Chim. 6 (1903), 433; Chem. Zentralbl. 1904, I. 281.

[6]) Vgl. hierzu Berl. Berichte 28 (1895), 1755.

Zur quantitativen Bestimmung des Irons werden nach A. v. Baeyer 50 g des betreffenden Öls oder Extraktes mit einer Lösung von 85 g hydrazinbenzolsulfosaurem Natrium in 500 ccm Wasser, die mit 4 g konz. Schwefelsäure angesäuert war, auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Stehen über Nacht wird die Lösung mit 6 g wasserfreiem Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit soviel Ammoniumsulfat versetzt, daß nach dem Schütteln mit Äther die Flüssigkeit sich gut in drei Schichten teilt, wozu ungefähr 200 bis 250 g Ammoniumsulfat nötig sind. Tritt infolge eines zu großen Zusatzes von Ammoniumsulfat Emulsion ein, so muß diese durch Wasserzusatz wieder beseitigt werden. Es wird dann solange mit Äther extrahiert, bis von ihm ölige Substanzen nicht mehr aufgenommen werden. Die wäßrige Ammoniumsulfatlösung wird hierauf entfernt und die Seifenschicht mit einer Lösung von 70 g Schwefelsäure und 120 g Glaubersalz in 800 ccm Wasser versetzt und der Dampfdestillation unterworfen. Das übergehende Öl wird als Iron gerechnet.

Iron geht unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter Wasserabspaltung und Ringschluß in Iren, $C_{13}H_{18}$, einen dem Jonen isomeren Kohlenwasserstoff, über.

Merling und Welde[1]) ist es gelungen, Iron auf synthetischem Wege darzustellen. Diese Synthese beruht auf der Darstellung des Δ^4-Cyclocitrals, das, mit Aceton kondensiert, Iron gibt. Danach wird Isopropylidenacetessigester mit Natriumacetessigester zu Isophoroncarbonsäureester kondensiert. Der Ester dient zur Darstellung der δ-Chlorcyclogeranioladiëncarbonsäure und Δ^4-Cyclogeraniumsäure, die nach besonderem Verfahren[2]) in das zugehörige Δ^4-Cyclocitral umgewandelt wird.

Was die Konstitution des Irons und seine Beziehungen zu den Jononen anbetrifft, so ist L. Ruzicka[3]) der Ansicht, daß α- und β-Jonon mit Iron nicht nur strukturisomer, sondern auch stereoisomer sind, daß also neben einer verschiedenen Lage der Ringdoppelbindung auch eine cis-trans-Isomerie besteht, wobei für Iron die trans-, für die Jonone die cis-Gruppierung der betreffenden Substituenten vorzuliegen scheint. Bei der katalytischen Reduktion mit Platinmetallen bei gewöhnlicher Temperatur erhielt er Tetrahydroiron und lieferte damit den experimentellen Beweis, daß im Iron wirklich zwei Doppelbindungen vorliegen, wie bisher schon die Molekularrefraktion vermuten ließ. Das Reduktionsprodukt ist indessen nicht, wie

[1]) Liebigs Annalen 366 (1909), 119.
[2]) Merling, Berl. Berichte 41 (1908), 2064.
[3]) Helvet. chim. acta 2 (1919), 352.

man nach den bisher geltenden Formeln des Irons und des α- und β-Jonons eigentlich erwarten sollte, mit dem bereits von Skita[1]) dargestellten Tetrahydrojonon aus α- und β-Jonon identisch, sondern unterscheidet sich von diesem außer durch seine optische Aktivität (Rechtsdrehung, wie das Iron selber) durch sein höheres spezifisches Gewicht und den um etwa 14° höheren Siedepunkt.

D. Ketone mit 16- und 17gliedrigen Kohlenstoffringen.

Im Anschluß an die in ätherischen Ölen pflanzlichen Ursprungs vorkommenden Ketone seien hier noch zwei tierischen Sekreten entstammende Ketone, die für die Parfümerie äußerst wichtig sind, Muscon und Zibeton, beschrieben.

Muscon.

$C_{16}H_{30}O$. Mol.-Gew. 238.

Bei der Destillation von Moschus mit Wasserdampf werden 0,5 bis 2 % eines flüchtigen Öls erhalten, das, wie H. Walbaum[2]) gezeigt hat, zum größten Teil aus einem Keton $C_{16}H_{30}O$, dem Muscon, besteht, einer Verbindung, die das eigentümliche Aroma des Moschus bedingt. Muscon ist ein farbloses, dickes Öl, das sich mit Alkohol in jedem Verhältnis mischt. Eigenschaften: Sdp. 327 bis 330°, 142 bis 143° (2 mm); $d_{15°}$ 0,9268; α_D — 10°6′; $n_{D25°}$ 1,47900[2]). Über das Semicarbazon gereinigtes Muscon hat nach L. Ruzicka[3]): Sdp. 130° (0,5 mm), $d\frac{17°}{4°}$ 0,9222, $[\alpha]_D$ — 13,01°, $n_{D17°}$ 1,4802.

Muscon bildet ein bei 46° schmelzendes Oxim; das Semicarbazon schmilzt bei 133 bis 134°[2]).

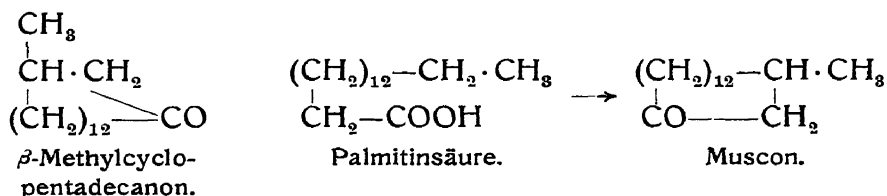
Der bei der Reduktion von Muscon mit Natrium und Alkohol entstehende Alkohol Muscol[2]), $C_{16}H_{32}O$, (Phenylurethan, Smp. 97 bis 98°)[4]) gibt bei der Wasserabspaltung den ungesättigten

---

[1]) Berl. Berichte 45 (1912), 3314; siehe auch unter Jonon S. 590.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. 73 (1906), 488. — D.R.P. 198660.
[3]) Helvet. chim. acta 9 (1926), 715; 1008.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. 113 (1926), 166.

Kohlenwasserstoff Muscen[1]. Beim Abbau des Muscons mit Chromsäure erhielt Ruzicka[1] als Hauptprodukt ein Gemisch zweier Dicarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_4$ (Smp. 68 bis 73°), deren Trennung nicht gelang. Ferner entstand bei der Oxydation ein Gemisch von niedrigeren Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure und Dekan-1,10-dicarbonsäure), die durch fraktionierte Destillation der Methylester, Verseifung der einzelnen Fraktionen, fraktionierte Kristallisation oder Fällung der Kaliumsalze und fraktionierte Kristallisation der freien Säuren getrennt wurden. Aus dem Verhalten des Muscons folgte, daß der Ketogruppe in der Musconformel kein tertiäres Kohlenstoffatom benachbart sein konnte. Ferner deuteten die Abbauresultate darauf hin, daß im Muscon eine fortlaufende Reihe von mindestens 10 Methylengruppen vorhanden sind. Auf Grund dieser und weiterer Versuche, die zu beschreiben hier zu weit führen würde, kam Ruzicka zu dem Schluß, daß dem Muscon die Formel des β-Methylcyclopentadecanons (die aber noch durch weitere Untersuchungen zu stützen ist) zukommt. Auch weist er darauf hin, daß ähnlich der hypothetischen Ableitung des Zibetons aus der Ölsäure das Muscon in der Palmitinsäure seinen Ursprung haben könnte.

```
CH3
|
CH·CH2                (CH2)12—CH2·CH3         (CH2)12—CH·CH3
|    \                |                  →    |       |
(CH2)12—CO            CH2—COOH                CO——————CH2
```

β-Methylcyclopentadecanon. — Palmitinsäure. — Muscon.

Zibeton.

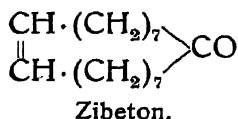
$C_{17}H_{30}O$. Mol.-Gew. 250.

Zibeton, der Geruchsträger des Sekrets der Zibetkatze, ist zuerst von E. Sack[2] durch Extraktion des verseiften Zibets mit Äther in einer Ausbeute von 2,5 bis 3,5 % erhalten worden. Es bildet in reinem Zustand ein farbloses, fein moschusähnlich riechendes Öl, das zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Smp. 32,5°; Sdp. 342° (741,5 mm), 204 bis 205° (17 mm)[2]. —

[1]) Helvet. chim. acta 9 (1926), 715; 1008.
[2]) Chem.-Ztg. 39 (1915), 538. — D.R.P. 279313.

Smp. 31°; Sdp. 145° (0,5 mm)[1]. Semicarbazon, Smp. 185 bis 186°; Oxim, Smp. 92°. Seine Konstitution hat L. Ruzicka[1]) aufgeklärt.

Durch Hydrieren nach Paal-Skita erhielt er ein Dihydroderivat $C_{17}H_{32}O$ (Smp. 63°; Semicarbazon, Smp. 191°). Das Dihydrozibeton ließ sich mit Benzaldehyd zum Ketonalkohol $C_{24}H_{38}O_2$ kondensieren, woraus durch Wasserabspaltung die Benzylidenverbindung $C_{24}H_{36}O$ entstand. Bei der Oxydation der Dihydroverbindung mit Chromsäure in Eisessig entstand eine Dicarbonsäure $C_{17}H_{32}O_4$ (Smp. 110 bis 112°), die sich als identisch mit der synthetisch gewonnenen Pentadecan-1,15-dicarbonsäure erwies. Da ferner das bei der Beckmannschen Umlagerung des Dihydrozibetonoxims entstandene Isoxim $C_{17}H_{33}ON$ (Smp. 123 bis 124°) bei der Verseifung eine Aminosäure $C_{17}H_{35}O_2N$ (Chlorhydrat, Smp. 153°) lieferte, folgte, daß die Ketogruppe im Ringe sitzen mußte. Aus der Oxydation des Zibetons mit Kaliumpermanganat in der Kälte zu der Ketodicarbonsäure $C_{17}H_{30}O_5$ (8-Ketopentadecan-1,15-dicarbonsäure) ergab sich auch für die Kohlenstoffdoppelbindung eine cyclische Lage. Energischere Oxydation der genannten Ketodicarbonsäure mit überschüssigem Kaliumpermanganat führte zu Bernsteinsäure, Adipinsäure und Korksäure. Ebenso entstanden bei der Spaltung der Ketodicarbonsäure mit Bromlauge Korksäure als Hauptprodukt und daneben Bernsteinsäure, Pimelinsäure und Azelainsäure.

$$\begin{matrix} CH\cdot(CH_2)_7 \\ \| \\ CH\cdot(CH_2)_7 \end{matrix} \!\!>\! CO$$

Zibeton.

Auf Grund dieser Ergebnisse ließ sich die nebenstehende Formel für das Zibeton aufstellen, das als einfaches Umwandlungsprodukt der Ölsäure anzusehen ist.

Phenole und Phenoläther.

Die Phenole und ihre Äther werden in ätherischen Ölen häufig angetroffen und haben auch vielfach eine bedeutende praktische Verwertung erlangt, was zu ihrer Darstellung im Großbetriebe geführt hat. Thymol findet beispielsweise wegen seiner antiseptischen Wirkung Verwendung, Anethol wird in der Pharmazie und Likörfabrikation viel gebraucht, aus Eugenol und Safrol werden die wertvollen Riechstoffe Vanillin und Heliotropin bereitet.

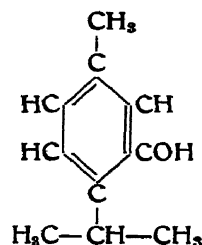
Die einfacheren Vertreter dieser Verbindungen kommen in den ätherischen Ölen seltener vor.

[1]) Helvet. chim. acta 9 (1926), 230; 10 (1927), 705.

Thymol.

$C_{10}H_{14}O$. Mol.-Gew. 150.

Thymol (p-Isopropyl-m-kresol) wird häufig von Carvacrol begleitet. Neben p-Cymol und Terpenen findet es sich in größter Menge im Ajowanöl, und es kommt außerdem vor im Öle von *Ocimum viride, O. gratissimum, Monarda punctata, Satureja thymbra, S. obovata* var. *intricata, Origanum floribundum, O. hirtum, O. hirtum α albiflorum, O. vulgare, O. vulgare* var. *viride, O. virens* var. *siculum, Thymus vulgaris, Th. striatus, Th. mastichina* (?), *Th. zygis, Th. capitatus,* Quendel, *Mosla japonica, Prostanthera cineolifera, Ptychotis verticillata* und wahrscheinlich canadischer Minze, *Cunila origanoides* und den in Nordafrika vorkommenden *Ptychotis*-Arten *P. ammi, P. trachysperma* und *atlantica*[1]. Manchmal scheidet es sich aus den Ölen schon bei gewöhnlicher Temperatur fest ab.

CH_3
C
HC CH
HC COH
C
H_3C—CH—CH_3

Thymol bildet farblose, durchsichtige, monokline oder hexagonale, nach Thymian riechende Kristalle, die bei 50 bis 51,5° schmelzen. Erstarrungspunkt 49 bis 50°. Siedepunkt 233 bis 234° (749 bis 752 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf). Thymolkristalle sinken im Wasser unter, sind also schwerer als 1, geschmolzenes Thymol ist dagegen leichter und schwimmt auf der Oberfläche des Wassers; es kann erheblich unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden. An überschmolzenem Thymol hat Perkin[2]) folgende spezifische Gewichte ermittelt: $d_{4°}$ 0,9872, $d_{15°}$ 0,9790, $d_{20°}$ 0,9757, $d_{25°}$ 0,9723, $d_{50°}$ 0,9624. Den Brechungsindex ($n_{D24,4°}$) geben Nasini und Bernheimer[3]) zu 1,51893 an. Schimmel & Co. fanden: $d_{15°}$ 0,9760 und $n_{D20°}$ 1,52269 (überschmolzen).

Thymol ist nur wenig löslich in Wasser (1 : 1200) und in Glycerin (1 : 1000), besser in Paraffinöl (etwa 1 : 20), leicht in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, flüchtigen und fetten Ölen. Im Gegensatz zu Carvacrol wird die alkoholische

---

[1]) Maire, Parfum. moderne 14 (1921), 79.

[2]) Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1183.

[3]) Gazz. chim. ital. 15 (1885), 59; Jahresber. d. Chem. 1885, 314.

Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt, dagegen zeigen die beim Lösen von Thymol in konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Thymolsulfosäuren, $C_6H_2(SO_3H)(CH_3)(C_3H_7)(OH)$, in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid Violettfärbung.

Als Phenol bildet Thymol mit Alkalien in Wasser lösliche Salze und kann aus den ätherischen Ölen durch Schütteln mit verdünnten (5- bis 10 %igen) Laugen isoliert werden, ein Verfahren, das auch zur quantitativen Bestimmung des Thymols benutzt wird (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle" unter Phenolbestimmung). Über die Eigenschaft des Thymols, beim Schütteln seiner Natriumverbindung mit Äther in diesen überzugehen, s. unter Carvacrol, S. 601.

Von Derivaten des Thymols sind hervorzuheben das Phenylurethan vom Smp. 107° und die durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehende Nitrosoverbindung vom Smp. 160 bis 162°[1]). Das Benzoylnitrosothymol, das sich zur Kennzeichnung eignet, schmilzt bei 109 bis 110,5°[2]). Durch Einwirkung von Jod auf Thymol entsteht eine als „Aristol" bekannte, in der Medizin vielfach verwendete Verbindung, über deren Konstitution[3]) noch keine Klarheit herrscht.

Behandelt man Thymol in Eisessiglösung mit Brom, so entsteht nach H. Jost und F. Richter[4]) Dibromthymol. Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure führt das Thymol oder dessen Nitroso- oder Amidoverbindung in Thymochinon, Smp. 44 bis 46°, über[5]).

Vor dem Weltkriege diente als Ausgangsmaterial für Thymol ausschließlich das Ajowansamenöl (Thymolgehalt 45 bis 50 %). Während des Krieges sind auch Thymianöl und das Öl von *Monarda punctata* (Thymolgehalt etwa 44 bis 76 %) zu seiner Herstellung herangezogen worden. Zu demselben Zweck wurde das Öl von *Ocimum viride* empfohlen.

Gegenwärtig wird Thymol fast ausschließlich auf syn-

---

[1]) Über die Darstellung vgl. Klages, Berl. Berichte **32** (1899), 1518.

[2]) Sherk (Fritzsche Brothers Fellow), Thesis. Wisconsin 1920; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 161.

[3]) Messinger u. Vortmann, Berl. Berichte **22** (1889), 2316. — Bougault, Journ. de Pharm. et Chim. VII. **17** (1918), 221.

[4]) Berl. Berichte **56** (1923), 119.

[5]) Bargellini, Gazz. chim. ital. **53** (1923), 234.

thetischem Wege gewonnen, wozu eine ganze Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden sind, z. B. die aus Dibrommenthon durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolin[1]), oder aus Limonennitrosochlorid über Aminothymol[2]).

Die technischen Gewinnungsweisen gehen entweder vom Cymol, vom m-Kresol oder vom Δ^1-Menthenon-3 aus.

Die auf der Anwendung von Cymol beruhenden Verfahren führen über das Aminocymol. Dies wird nitriert, und in dem nach Entfernung der Aminogruppe erhaltenen Nitrocymol ersetzt man die Nitrogruppe durch Hydroxyl[3]), oder man sulfuriert das Aminocymol, diazotiert die entstandene Cymidinsulfosäure, reduziert die Diazoverbindung mit Natriumbisulfit zu Cymidin-3- oder -5-sulfosäure und gewinnt durch Oxydation mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid Cymol-3-sulfosäure, deren Natriumsalz beim Schmelzen mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd Thymol liefert[4]).

Auf der Umwandlung von m-Kresol beruhen die Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik[5]) sowie von Howard & Sons[6]).

Neuerdings wird Thymol durch Oxydation von Δ^1-Menthenon-3 (Piperiton) mit Eisenchlorid[7]) in Eisessiglösung in größerem Maßstabe hergestellt[8]).

Wegen seiner antiseptischen und wurmwidrigen Eigenschaften wird Thymol vielfach zu kosmetischen (besonders zu Mundwässern) und medizinischen Zwecken verwendet. Große Mengen werden zur Herstellung des bereits erwähnten Aristols verbraucht.

Der Methyläther des Thymols ist im Seefenchelöl von *Crithmum maritimum* enthalten.

---

[1]) Beckmann u. Eickelberg, Berl. Berichte **29** (1896), 420.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **245** (1888), 255. — Graybeal und R. E. Kremers, Journ. Americ. pharm. Assoc. 11 (1922), 252.

[3]) Amerik. Pat. 1306512.

[4]) Amerik. Pat. 1432298; Phillips u. Gibbs, Journ. ind. eng. Chem. **12** (1920), 733. — Journ. Soc. chem. Ind. 41 (1922), A. 997.

[5]) D.R.P. 350809 u. 379952.

[6]) Engl. Pat. 197848. — D.R.P. 400969; Engl. Pat. 200151 u. 214866.

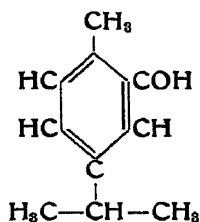
[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 82.

[8]) Simmons u. Dyche-Teague, Perfum. Record **14** (1923), 256.

Carvacrol.

$C_{10}H_{14}O$. Mol.-Gew. 150.

Carvacrol (p-Isopropyl-o-kresol) findet sich hauptsächlich in Ölen von Labiaten. Bisher ist es nachgewiesen worden im Öl von *Athrotaxis selaginoides*, Boldoblätteröl, Campheröl, Schinusöl, Ajowanöl, Öl von *Lagoecia cuminoides, Monarda punctata, M. fistulosa, M. citriodora*, Bohnenkrautöl, Öl von *Satureja montana, S. cuneifolia, S. obovata* var. *intricata*, Dostenöl (?), Triester, Smyrnaer, cyprischen und syrischen Origanumöl, Öl von *Origanum Bevani*, Thymianöl, Quendelöl, Öl von *Thymus capitatus, Th. Broussonetii, Thymbra spicata, Majorana onites, Mosla grosserata, Prostanthera cineolifera, Coleus amboinicus* und *Pycnanthemum lanceolatum*.

```
       CH3
        |
   HC/ \COH
     |  ||
   HC\ /CH
       C
       |
H3C—CH—CH3
```

Künstlich kann es aus dem isomeren Carvon durch Behandeln mit Kali, Schwefel- oder Phosphorsäure, aus Campher durch Erhitzen mit Jod, aus Cymolsulfosäure durch Verschmelzen mit Kali, ferner aus einer Reihe von Terpenderivaten dargestellt werden, z. B. aus Thujon, Carvenon, Carvotanaceton, Dihydrocarvon, Nitrosopinen, Ketoterpin und Terpinenerythrit.

Carvacrol ist, frisch destilliert, ein farbloses, mit der Zeit dunkler werdendes, dickflüssiges Öl, das in der Kälte erstarrt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Als Konstanten werden angegeben: Smp. $+0,5$ bis $+1°$, Sdp. 236 bis 237° (korr.), $d_{15°}$ 0,981, n_D 1,525[1]). — Sdp. 119° (16 mm), $d_{20°}$ 0,9782, n_D 1,5228[2]). — Für Carvacrol aus Origanumöl fand Gildemeister[3]): Smp. $+0,5°$, Sdp. 235,5 bis 236,2° (742 mm), $d_{15°}$ 0,980, $d_{20°}$ 0,976, $n_{D20°}$ 1,52338 und für ein aus Carvon bereitetes Präparat: Smp. $+0,5°$, Sdp. 236 bis 236,5° (742 mm), $d_{15°}$ 0,983, $d_{20°}$ 0,979, $n_{D20°}$ 1,52295.

An technischen Präparaten eigener Fabrikation beobachteten Schimmel & Co.: $d_{15°}$ um 0,98, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,523 bis 1,525, löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols.

---

[1]) Jahns, Berl. Berichte **15** (1882), 817.
[2]) Semmler, ebenda **25** (1892), 3353.
[3]) Arch. der Pharm. **233** (1895), 188.

Wie Thymol kann auch Carvacrol den Ölen durch Ausschütteln mit Alkalilaugen entzogen und der Menge nach bestimmt werden (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Phenolbestimmung). Zu beachten ist dabei, daß Carvacrol (und auch Thymol) der alkalischen Lösung durch Schütteln mit Äther entzogen werden kann[1], und zwar geht aus einer 30- bis 40 %igen Natronlauge die Natriumverbindung des Carvacrols in den Äther, während bei Thymol unter denselben Bedingungen das reine Phenol (ohne Natrium) ausgeäthert wird[2]. Bei Anwendung von 5 %iger Natronlauge werden sowohl Carvacrol wie Thymol ohne jegliche Natriumverbindung von dem Äther herausgeholt[3]. Carvacrol läßt sich aus stark alkalischer Lösung durch Destillation mit Wasserdampf abscheiden, eine Eigenschaft, die von den Phenolen nur noch Thymol zeigt[4].

Anhaltendes mäßiges Erhitzen mit Ätzkali führt das Carvacrol in die mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, bei 93° schmelzende Isooxycuminsäure, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ (4-Methoäthylphenol-2-methylsäure-1), über[5]. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Thymochinon, das in gelben Tafeln vom Smp. 45,5° kristallisiert[6]. Durch Reduktion nach Sabatier und Senderens erhält man ein Gemisch zweier isomerer Alkohole, α- und β-Carvacromenthol, und aus letzterem durch Oxydation mit Chromsäure i-Tetrahydrocarvon[7].

Auf synthetischem Wege wird Carvacrol dargestellt durch Erhitzen von p-cymolsulfosaurem Natrium mit Natriumhydroxyd im Autoklaven unter Druck[8] (wobei 6 bis 8 % Thymol entstehen) oder ohne Druck[9].

Zum Nachweis des Carvacrols eignen sich das Phenyl-

---

[1]) Jahns, Berl. Berichte 15 (1882), 817.

[2]) Störmer u. Kippe, ebenda 36 (1903), 3992.

[3]) Sherk, Americ. Journ. Pharm. 93 (1921), 8.

[4]) Klages, Berl. Berichte 32 (1899), 1517.

[5]) Jacobsen, Berl. Berichte 11 (1878), 573, 1061.

[6]) Reychler, Bull. Soc. chim. III. 7 (1892), 34; Chem. Zentralbl. 1892, I. 380.

[7]) Brunel, Compt. rend. 141 (1905), 1245; 145 (1907), 1427. — Paolini, Gazz. chim. ital. 55 (1925), 812; Chem. Zentralbl. 1926, I. 3599.

[8]) Gibbs u. Phillips, Journ. ind. eng. Chem. 12 (1920), 145.

[9]) Hixson u. Mc Kee, ebenda 296.

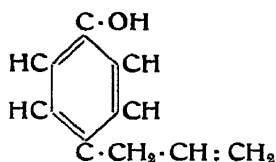
urethan[1]), Smp. 134 bis 135° bzw. 138°[2]), das α-Naphthylurethan, Smp. 287 bis 288°[3]), das Benzoylnitrosocarvacrol, Smp. 85 bis 87°[4]), sowie das Nitrosocarvacrol, zu dessen Darstellung man am besten nach der Vorschrift von Klages[5]) verfährt, indem man Carvacrol in der vierfachen Menge bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure löst und in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit eine konzentrierte Natriumnitritlösung eintropfen läßt. Nach einigen Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei der Nitrosoverbindung, die zunächst mit Wasser gewaschen und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Sie bildet gelbe Nadeln vom Smp. 153°.

Carvacrol wird zu ähnlichen Zwecken verwendet wie Thymol.

Chavicol.

$C_9H_{10}O$. Mol.-Gew. 134.

Chavicol (p-Allylphenol) kommt in einzelnen Betelblätterölen, im Bayöl, Öl von *Barosma venusta* und vielleicht im Java-Citronellöl vor und besitzt stark antiseptische Eigenschaften.

C·OH
HC CH
HC CH
C·CH_2·CH : CH_2

Es ist eine farblose, bei etwa 237° siedende Flüssigkeit, die nach Eykman[6]) $d_{18°}$ 1,033 und n_D 1,5441 besitzt.

Zu seinem Nachweis werden aus den durch Lauge abgetrennten Rohphenolen des Betelblätteröls die von 235 bis 240° siedenden Anteile herausfraktioniert und durch Methylieren in das auf S. 603 beschriebene Methylchavicol übergeführt, dessen Identifizierung leicht gelingt. Die wäßrige Lösung von Chavicol wird durch Eisenchlorid intensiv blau, die alkoholische kaum blau gefärbt.

---

[1]) Goldschmidt, Berl. Berichte 26 (1893), 2086, Anm. — Weehuizen, Pharm. Weekblad 1918, Nr. 45, S. 1470.

[2]) Sherk, Americ. Journ. Pharm. 93 (1921), 8.

[3]) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. 27 (1910), 339. — Nach Sherk (s. Anm. 2) ist die von Neuberg und Hirschberg erhaltene Verbindung nur ein Zersetzungsprodukt von α-Naphthylisocyanat.

[4]) Sherk (Fritzsche Brothers Fellow), Thesis. Wisconsin 1920.

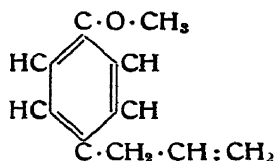
[5]) Berl. Berichte 32 (1899), 1518.

[6]) Ebenda 23 (1890), 862.

Methylchavicol.

$C_{10}H_{12}O$. Mol.-Gew. 148.

Methylchavicol (Estragol, Isoanethol, p-Allylanisol) ist zuerst im Anisrindenöl aufgefunden worden. Ferner hat man es nachgewiesen im amerikanischen Holzterpentinöl, im Terpentinöl von *Pinus Jeffreyi*, Sternanisöl, japanischen Sternanisöl, Kobuschiöl (?), Öl von *Persea gratissima, Clausena anisum-olens, Barosma venusta, Boswellia serrata*, Bayöl, Anisöl, Kerbelöl, Fenchelöl, Öl von *Foeniculum piperitum, Pseudocymopterus anisatus*, deutschen, französischen und japanischen Basilicumöl, Öl von *Ocimum sanctum, Lophanthus anisatus, L. rugosus, Collinsonia anisata*, Esdragonöl, *Artemisia biennis* (?), *A. glutinosa* und *Solidago odora.* Auf synthetischem Wege ist es durch Einwirkung von Allylbromid auf p-Methoxyphenylmagnesiumbromid dargestellt worden[1]).

C·O·CH₃ — HC, CH, HC, CH — C·CH₂·CH:CH₂

Methylchavicol ist eine farblose, optisch inaktive, schwach anisartig riechende Flüssigkeit, die nicht den intensiv süßen Geschmack wie Anethol besitzt. Es siedet bei 215 bis 216° (korr.)[2]) und hat bei 11,5° d 0,979 und n_D 1,5244[3]). Der aus Esdragonöl, dem bequemsten Ausgangsmaterial zur Darstellung von Methylchavicol, isolierte Äther hat nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften: Sdp. 97 bis 97,5° (12 mm), 86° (7 mm), d_{15° 0,9714 bis 0,972, n_{D16° 1,52355 bis 1,52380.

Zu charakterisieren ist das Methylchavicol durch seine Umwandlung in das feste Anethol beim Kochen mit alkoholischem Kali oder durch Überführung in die bei 86° schmelzende Homoanissäure (p-Methoxyphenylessigsäure)[4]) mit Hilfe von dünner Kaliumpermanganatlösung. Nebenbei bildet sich aber auch Anissäure vom Smp. 184°, was zu beachten ist, da letztere auch aus Anethol entsteht. Die verschiedenen physikalischen Konstanten der beiden Phenoläther dürften jedoch Verwechslungen

---

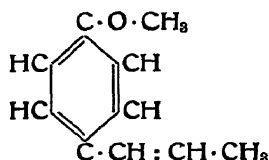
1) Tiffeneau, Compt. rend. **139** (1904), 481.
2) Grimaux, ebenda **117** (1893), 1091.
3) Eykman, Berl. Berichte **23** (1890), 862.
4) Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. **235** (1897), 179, 182.

ausschließen. Auch das bei 62,4° schmelzende Monobrommethylchavicoldibromid[1]) kann zur Identifizierung benutzt werden.

Außer durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Methylchavicol durch Erhitzen mit Natriumäthylat unter Druck in Anethol umgelagert.

Anethol.

$C_{10}H_{12}O$. Mol.-Gew. 148.

Das Anethol (p-Propenylanisol) macht den Hauptbestandteil des Anis- und Sternanisöls aus und ist auch in beträchtlichen Mengen im Fenchelöl enthalten; ferner ist es nachgewiesen im Öl von *Roubieva multifida,* Kobuschiöl, Öl von *Pelea madagascarensis,* Nauligummiöl, Öl von *Osmorrhiza longistylis, Myrrhis odorata* und im Seychellen-Basilicumöl.

C·O·CH_3
HC CH
HC CH
C·CH : CH·CH_3

Zu seiner Darstellung geht man gewöhnlich vom Anis-, Sternanis- oder Fenchelöl aus, indem man es aus den Ölen selbst oder aus entsprechenden Fraktionen durch Ausfrieren abscheidet.

Synthetisch ist Anethol auf verschiedene Weise erhalten worden, z. B. durch Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid oder -bromid auf Anisaldehyd[2]).

Anethol bildet eine weiße, kristallinische, nach Anis riechende und intensiv süß schmeckende Masse, die zu einer farblosen, optisch inaktiven, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmilzt. Seine Eigenschaften werden folgendermaßen angegeben: Smp. 21°, $d_{25°}$ 0,986, $n_{D18°}$ 1,56149[3]); $d_{11,5°}$ 0,999, n_D 1,4624[4]). — Erstp. 21,3°[5]).

Schimmel & Co. ermittelten an eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten folgende Werte: Smp. 22,5 bis 23°, Erstp. 21 bis 22°, Sdp. 233 bis 234° (751 mm), $d_{25°}$ 0,984 bis 0,986, $n_{D25°}$ 1,559 bis 1,561, löslich in 2 bis 3 Vol. 90 %igen Alkohols.

---

1) Hell u. Gaab, Berl. Berichte **29** (1896), 344.
2) Hell u. Hofmann, Berl. Berichte **37** (1904), 4188.
3) Stohmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Leipzig **1892**, 318.
4) Eykman, Berl. Berichte **23** (1890), 862.
5) Sanderson u. Jones, Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), T. 1.

Von charakteristischen Bromderivaten des Anethols sind das Anetholdibromid, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_5Br_2$, Smp. 67°[1]), und das Monobromanetholdibromid, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot C_3H_5Br_2$, Smp. 107 bis 108°[2]), zu nennen, die sich je nach den Versuchsbedingungen bei der Einwirkung von Brom auf Anethol bilden. Durch Behandlung des Anetholdibromids mit alkoholischem Kali in der Kälte entsteht Anetholglykol, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_5(OH)_2$[3]), das durch 20%ige Schwefelsäure in Anisketon übergeführt werden kann. Das gleiche Glykol bildet sich auch beim Behandeln von Anethol mit Mercuriacetat[4]). Zu erwähnen sind auch Anetholnitrit, $C_{10}H_{12}O \cdot N_2O_3$, Smp. 121°[5]), und Anetholnitrosochlorid, $C_{10}H_{12}O \cdot NOCl$, Smp. 127 bis 128°[6]).

Mit verdünnter Salpetersäure liefert Anethol Anisaldehyd. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht es in Anisaldehyd und Anissäure, mit Kaliumpermanganat in 4-Methoxyphenylglyoxylsäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$ (Smp. 89°), über, deren Oxim bei 145 bis 146° schmilzt.

Durch Einwirkung von Licht und Luft[7]) vermindert sich allmählich das Kristallisationsvermögen des Anethols, und schließlich erstarrt es überhaupt nicht mehr. Gleichzeitig wird es dickflüssiger und nimmt eine gelbliche Farbe sowie einen unangenehmen, bitteren Geschmack an, der, ebenso wie der Geruch, nicht mehr an Anis erinnert. Hand in Hand hiermit geht eine Zunahme der Löslichkeit in verdünntem Alkohol und eine Erhöhung des spezifischen Gewichts, das größer als 1 werden kann. Diese Erscheinung ist auf die Bildung von Oxydations-[8]) (Anisaldehyd, Anissäure) und anderen Produkten zurückzuführen, von denen de Varda[9]) eine Photoanethol genannte Verbindung isolierte, die er für ein polymeres Anethol hielt. Nach Hoering

---

[1]) Hell u. v. Günthert, Journ. f. prakt. Chem. II. 52 (1895), 198.

[2]) Hell u. Gärtner, Journ. f. prakt. Chem. II. 51 (1895), 424; Hell u. v. Günthert, loc. cit. 194.

[3]) Varenne u. Godefroy, Compt. rend. 140 (1905), 591.

[4]) Balbiano u. Paolini, Berl. Berichte 35 (1902), 2997.

[5]) Wallach u. H. Müller, Liebigs Annalen 332 (1904), 318.

[6]) Dieselben, ebenda 326.

[7]) Nach Grimaux verliert Anethol auch durch längeres Erhitzen seine Kristallisationsfähigkeit. Bull. Soc. chim. III. 15 (1896), 778.

[8]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 38.

[9]) Gazz. chim. ital. 21 (1891), 183; Chem. Zentralbl. 1891, I. 788.

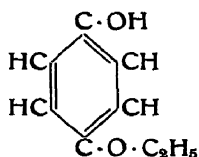
und Grälert[1]) trifft diese Annahme de Vardas nicht zu, das Photoanethol ist vielmehr identisch mit Di-p-methoxystilben, einer Verbindung, die sich durch große Unlöslichkeit auszeichnet und vielleicht die Ursache ist, weshalb sich frisch dargestelltes Anethol bisweilen beim Stehen trübt. Di-p-methoxystilben stellt aus Eisessig oder Benzol umkristallisiert, glänzende Kristallblättchen vom Smp. 214 bis 215° dar, die sowohl fest wie in Lösung eine blaue Fluorescenz zeigen. Wahrscheinlich bildet sich das Di-p-methoxystilben nicht direkt aus Anethol, sondern aus dem intermediär entstehenden Anisaldehyd.

Ein dimeres Anethol $(C_{10}H_{12}O)_2$, prismatische Nadeln, Smp. 132°, ist von E. Puxeddu[2]) durch Einwirkung von Eisenchlorid auf eine ätherische Anethollösung dargestellt worden.

Hydrochinonmonoäthyläther.

$C_8H_{10}O_2$. Mol.-Gew. 138.

Hydrochinonmonoäthyläther (p-Oxyphenetol) kommt in geringer Menge im Sternanisöl vor. Er läßt sich synthetisch darstellen durch Kochen von p-Diazophenetolsulfat mit verdünnter Schwefelsäure[3]) oder aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd am Rückflußkühler[4]).

C·OH
HC CH
HC CH
C·O·C_2H_5

Das synthetische Produkt bildet dünne, atlasglänzende Blättchen, die in heißem Wasser leicht löslich sind, bei 66° schmelzen und bei 246 bis 247° sieden.

Thymohydrochinon (Hydrothymochinon).

$C_{10}H_{14}O_2$. Mol.-Gew. 166.

Das Vorkommen des Thymohydrochinons beschränkt sich auf das Öl von *Callitris quadrivalvis*, das algerische Fenchelöl (?) und die Öle von *Monarda fistulosa, M. punctata* und *Mosla*

---

[1]) Berl. Berichte 42 (1909), 1204.

[2]) Gazz. chim. ital. 50 (1920), I. 149; Chem. Zentralbl. 1920, III. 279.

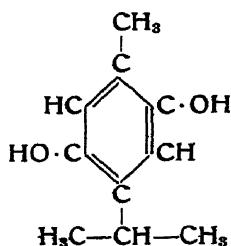
[3]) Hantzsch, Journ. f. prakt. Chem. II. 22 (1880), 462.

[4]) Wichelhaus, Berl. Berichte 12 (1879), 1501, Anm.; vgl. Hesse, Liebigs Annalen 200 (1880), 254.

grosserata. Künstlich erhält man es durch Behandlung von Thymochinon mit schwefliger Säure[1]).

Thymohydrochinon bildet vierseitige, glänzende Prismen, die nach Carstanjen[1]) bei 139,5°, nach Ciamician und Silber[2]) bei 143° schmelzen und bei 290° sieden; es löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer dagegen in kaltem. Durch Oxydation entsteht Thymochinon.

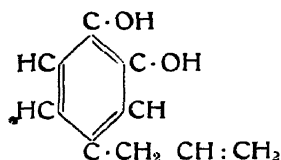
CH_3
C
HC C·OH
HO·C CH
C
$H_3C—CH—CH_3$

Der Dimethyläther des Thymohydrochinons bildet den Hauptbestandteil des Arnicawurzelöls, des Ayapanaöls sowie des Öls von *Eupatorium capillifolium.* Er siedet bei 248 bis 250° und hat d_{22° 0,998[3]).

Allylbrenzcatechin.

$C_9H_{10}O_2$. Mol.-Gew. 150.

In einem javanischen Betelblätteröl wiesen Schimmel & Co.[4]) Allylbrenzcatechin nach, ein Phenol, das man bisher weder auf synthetischem Wege dargestellt, noch im Pflanzenreich angetroffen hatte. Es findet sich in dem bei 137 bis 139° (4 mm) siedenden Anteil der dem Betelöl durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogenen Phenole und bildet, aus Benzol und Petroläther gereinigt, lange, farblose, filzige Nadeln vom Smp. 48 bis 49° und Sdp. 139° (4 mm). Der Geruch ist ziemlich schwach und erinnert entfernt an Kreosot. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt. Eine alkalische Lösung des Phenols färbt sich sehr schnell dunkelrot. Die Dibenzoylverbindung (nach Schotten-Baumann dargestellt) schmilzt bei 71 bis 72°, die Diacetylverbindung ist ein farbloses Öl vom Sdp. 229° (157° bei 7 mm). Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat wird das Phenol in Eugenolmethyläther übergeführt.

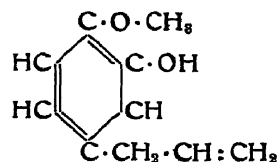
C·OH
HC C·OH
HC CH
$C·CH_2\ CH:CH_2$

---

[1]) Carstanjen, Journ. prakt. f. Chem. II. 3 (1871), 54.
[2]) Atti R. Accad. dei Lincei (5) 10, I. (1901), 96.
[3]) Reychler, Bull. Soc. chim. III. 7 (1892), 33.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 13.

Betelphenol.

$C_{10}H_{12}O_2$. Mol.-Gew. 164.

Betelphenol[1]) (Allylguajacol) ist bisher nur im Betelöl gefunden worden, aus dem es sich auf die für Phenole übliche Weise, durch Ausschütteln mit Natronlauge isolieren läßt. Wahrscheinlich ist es aber auch in geringer Menge im Campheröl enthalten[2]). Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 254 bis 255°, 131 bis 133° (12 bis 13 mm), $d_{15°}$ 1,067[3]). Sdp. 107 bis 109° (4 mm), $d_{15°}$ 1,0690, $n_{D20°}$ 1,54134[4]).

$C\cdot O\cdot CH_3$
HC ⟨ ⟩ $C\cdot OH$
HC ⟨ ⟩ CH
$C\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$

Im Kältegemisch erstarrt es zu einer kristallinischen Masse, die bei + 8,5° schmilzt. Zum Nachweis dient die bei 49 bis 50° schmelzende Benzoylverbindung. Die Acetylverbindung schmilzt bei — 5°; Sdp. 275 bis 277°. In alkoholischer Lösung gibt Betelphenol mit Eisenchlorid eine intensiv blaugrüne Färbung.

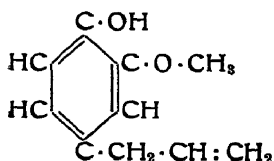
Das durch Behandeln von Betelphenol mit Kali entstehende Isobetelphenol schmilzt bei 96°.

Eugenol.

$C_{10}H_{12}O_2$. Mol.-Gew. 164.

Das dem Betelphenol stellungsisomere Eugenol kommt besonders in Myrtaceen und einigen Lauraceen vor. In größter Menge ist es im Nelken- und Nelkenstielöl enthalten, es findet sich aber auch im Öl von *Dacrydium Franklini*, Calmusöl, Java-Citronellöl, Öl von *Elionurus tripsacoides* (?), Galgantöl, Öl von *Asarum arifolium, A. Blumei*, japanischen Sternanisöl, Kobuschiöl, Ylang-Ylangöl, Canangaöl aus gelben Blüten, Muskatnußöl, Öl

$C\cdot OH$
HC ⟨ ⟩ $C\cdot O\cdot CH_3$
HC ⟨ ⟩ CH
$C\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$

---

[1]) Die von den Entdeckern Betelphenol benannte Verbindung wurde später von anderer Seite mit dem wenig geschmackvollen Namen Chavibetol bezeichnet.

[2]) Unveröffentlichte Beobachtung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 350.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 13.

von *Doryphora sassafras*, Boldoblätteröl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*, Rinden- und Blätteröl von *C. pedunculatum*, Seychellen-Zimtrindenöl, Öl der Blätter und des Stammes von *Cinnamomum Loureirii*, Campheröl, Culilawanöl, Nelkenzimtöl (?), Mutternelkenöl, Öl von *Melaleuca bracteata*, Sassafrasöl, Massoyrindenöl, Lorbeerblätteröl, Apopinöl, californischen Lorbeeröl, Shô-Gyū- und Yu-Juöl, Rosenöl, Öl von *Geum urbanum*, Cassieblütenöl, Myrrhenöl, Cascarillöl, Sasanquaöl, Weißzimtöl, Pimentöl, Pimentblätteröl, Bayöl, Bermuda-Baybeerenöl, japanischen Basilicumöl, Öl einer aus Mayotta stammenden *Basilicum*-Art, Öl von *Ocimum gratissimum*, Patchouliöl und Schafgarbenöl.

In den Pflanzen ist das Eugenol manchmal in Form eines Glucosids[1]) enthalten, das durch das Ferment Gease gespalten wird.

Eugenol ist eine schwach gelblich gefärbte, intensiv nelkenartig riechende und brennend schmeckende, optisch inaktive Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 252° (749,5 mm), 123° (12 bis 13 mm)[2]). — $d_{14,5°}$ 1,072, n_D 1,5439[3]). —

Schimmel & Co. beobachteten an technischen Präparaten eigener Fabrikation: $d_{15°}$ 1,071 bis 1,074, $n_{D20°}$ 1,539 bis 1,542, löslich in 5 bis 6 Vol. 50-, in 2 bis 3 Vol. 60- und in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Im Vakuum destilliertes und somit wasserfreies Eugenol hat ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht (unter 1,072); es wird aber durch Schütteln mit Wasser wieder schwerer. Vermutlich beruht diese Erscheinung auf einer teilweisen Wasseranlagerung an die ungesättigte Seitenkette[4]).

Eine Synthese des Eugenols ist von L. Claisen[5]) ausgeführt worden. Ausgehend vom Guajacol-o-carbonsäuremethylester, erhielt er durch Erhitzen mit Allylbromid den Allyläthermethylester, der durch Umlagerung in den p-Allylguajacolcarbonsäureester überging. Die freie Säure wurde durch Kochen mit Dimethylanilin in Kohlensäure und Eugenol gespalten.

---

[1]) Z. B. in der Wurzel von *Geum urbanum*. Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. **140** (1905), 870; Journ. de Pharm. et Chim. VI. **21** (1905), 481.

[2]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 146.

[3]) Eykman, Berl. Berichte **23** (1890), 862.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 73, Anm. 2.

[5]) Liebigs Annalen **418** (1919), 69.

Durch Erhitzen mit Kali wird Eugenol zu Isoeugenol (siehe dieses) umgelagert.

Eugenol gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Blaufärbung und liefert bei der Oxydation (am besten als Essigsäureester) Vanillin und Vanillinsäure, neben geringen Mengen Homovanillinsäure.

Zur Charakterisierung eignet sich der mit Benzoylchlorid darstellbare Benzoesäureester vom Smp. 69 bis 70°, ferner das Phenylurethan, Smp. 95,5°[1]), und das Diphenylurethan, Smp. 107 bis 108°[2]). Von Bromderivaten verdienen das Dibromid, $C_{10}H_{12}Br_2O_2$, Smp. 80°, und das Tetrabromid vom Smp. 118 bis 119° erwähnt zu werden. Über quantitative Bestimmung von Eugenol vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle."

Eugenol wird sowohl in der Parfümerie wie in der Pharmazie gebraucht, die bei weitem größten Mengen werden aber zur Vanillinfabrikation verwendet.

Eugenolacetat (Aceteugenol).

$C_{12}H_{14}O_3$. Mol.-Gew. 206.

Neben Eugenol findet sich im Nelkenöl auch etwas Aceteugenol, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, nicht dagegen im Nelkenstielöl. Für diese Verbindung, die vom Eugenol durch Behandeln mit verdünnten Laugen in der Kälte befreit werden kann, und die sich leicht durch Kochen von Eugenol mit dem gleichen Teil Essigsäureanhydrid darstellen läßt, wurden folgende physikalische Konstanten ermittelt:

Erdmann[3]): Smp. 29°, Sdp. 281 bis 282° (752 mm), 145 bis 146° (8,5 mm), $d_{15°}$ 1,0842 (unterkühlt). — Schimmel & Co.[4]): Smp. 29°, Sdp. 142 bis 143° (6 mm), $d_{15°}$ 1,087, $n_{D20°}$ 1,52069. — Thoms[5]): Smp. 30°, Sdp. 163 bis 164° (13 mm).

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat werden Acethomovanillinsäure, Acetvanillin und Acetvanillinsäure erhalten.

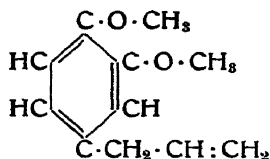
---

[1]) Snape, Berl. Berichte 18 (1885), 2432.
[2]) Herzog, Berl. Berichte 40 (1907), 1834.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 147.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 51, Anm.
[5]) Arch. der Pharm. 241 (1903), 600.

Methyleugenol.

$C_{11}H_{14}O_2$. Mol.-Gew. 178.

Ein häufiger auftretender Begleiter des Eugenols ist dessen Methyläther, das Methyleugenol (4-Allylveratrol), das im Öl von *Dacrydium Franklini,* Citronellöl, japanischen Calmusöl, Maticoöl (?), Betelöl, canadischen Schlangenwurzelöl, Haselwurzöl (?), Champacablütenöl (?), unechten Champacaöl, Paracotorindenöl, Öl der Blätter von *Atherosperma moschata, Doryphora sassafras,* Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium, C. Oliveri,* Culilawanöl, Lorbeerblätteröl, kalifornischen Lorbeeröl, Cassieblütenöl, Öl von *Evodia simplex, Xanthoxylum Aubertia, Boronia safrolifera,* Bayöl, Pimentöl, Öl von *Melaleuca leucadendron* und *M. bracteata* vorkommt.

$C \cdot O \cdot CH_3$
HC $C \cdot O \cdot CH_3$
HC CH
$C \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$

Es besitzt einen etwas an Eugenol erinnernden, aber schwächeren Geruch, siedet bei 248 bis 249° (128 bis 129° bei 11 mm)[1] und hat $d_{11°}$ 1,041 und n_D 1,5373[2]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an technischen Präparaten ermittelt: $d_{15°}$ 1,04 bis 1,043, $n_{D20°}$ 1,532 bis 1,540, löslich in 4 bis 5 Vol. 60- und in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Methylisoeugenol. Mit Brom liefert Methyleugenol das in schönen Nadeln kristallisierende Tribrommethyleugenol $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot C_3H_5Br_2$ vom Smp. 78°[3]); durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in die bei 179 bis 180°[4]) schmelzende Dimethoxybenzoesäure (Veratrumsäure) übergeführt, die aber auch bei der Oxydation des Methylisoeugenols erhalten wird. Beide Verbindungen sowie das bei 125° schmelzende Methyleugenolnitrit[5]) sind zum Nachweis des Methyleugenols geeignet.

---

[1]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. **39** (1889), 354.

[2]) Eykman, Berl. Berichte **23** (1890), 862.

[3]) Wassermann, Jahresb. d. Chem. 1879, 520. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. **39** (1889), 354.

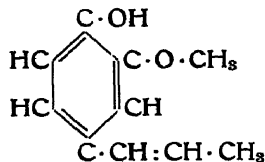
[4]) Siehe dazu Wallach u. Rheindorff, Liebigs Annalen **271** (1892), 306.

[5]) Wallach, Liebigs Annalen **271** (1892), 307.

Isoeugenol.

$C_{10}H_{12}O_2$. Mol.-Gew. 164.

```
      C·OH
   HC/  \C·O·CH3
   HC\  /CH
      C·CH:CH·CH3
```

Durch Erhitzen von Eugenol mit überschüssigem Kali in Substanz[1]) oder in amylalkoholischer Lösung[2]) oder durch Erhitzen von trocknem Eugenolkalium bei Luftabschluß auf etwa 200°[3]) entsteht das isomere Isoeugenol, das auch im Ylang-Ylangöl, Champacaöl, Muskatnußöl, Öl der Blätter von *Cinnamomum pedunculatum* und im Pichurimbohnenöl als Bestandteil aufgefunden wurde. Seine Konstanten werden folgendermaßen angegeben: Sdp. 261° (nicht korr.)[4]), $d_{18°}$ 1,09, n_D 1,5680[5]); Sdp. 111 bis 112° (3,5 mm), $d_{15°}$ 1,087 bis 1,091, $n_{D20°}$ 1,570 bis 1,576, löslich in 5 bis 6 Vol. 50%igen Alkohols[6]).

Ein aus technischem Isoeugenol durch mehrfaches Fraktionieren gereinigtes Präparat hatte: Sdp. 270° (750 mm), Smp. etwa 18 bis 20°, $d_{15°}$ 1,0904, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,57590. Für ein anderes wurde gefunden: Erstp. 17,3° (auf 17° unterkühlt), $d_{15°}$ 1,0901, $n_{D20°}$ 1,57568, löslich in 5 Vol. 50%igen Alkohols und mehr.

Reinstes Isoeugenol wurde von Schimmel & Co.[7]) in großen, wasserhellen, bei 32° schmelzenden Tafeln erhalten. Bis dahin war Isoeugenol nur als Flüssigkeit beschrieben worden, die erst bei starker Kühlung erstarrt. Wenn man nicht annehmen will, daß das gewöhnliche Produkt noch gewisse Mengen Eugenol enthält, aus dem es dargestellt wird, so kann man den niedrigen Schmelzpunkt auch damit erklären, daß ein Gemisch der beiden stereoisomeren (malenoiden und fumaroiden) Formen vorliegt[8]). Das bei 32° schmelzende Isoeugenol wäre dann als das Ergebnis

---

[1]) Einhorn u. Frey, Berl. Berichte 27 (1894), 2455.

[2]) Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2870.

[3]) D. R. P. 179948.

[4]) Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2872.

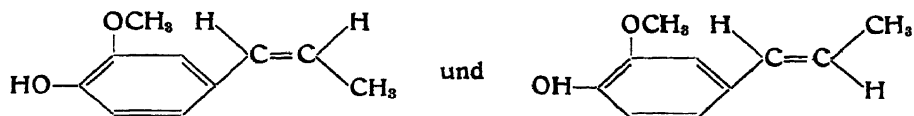
[5]) Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. 1927, 138.

[8]) Daß entsprechende isomere Formen auftreten können, haben P. Hoering und F. Baum, Berl. Berichte 42 (1909), 3076, im Falle des mit dem Isoeugenol nahe verwandten Isosafrols bewiesen.

völliger Umwandlung der einen Form in die alkalibeständige andere anzusehen.

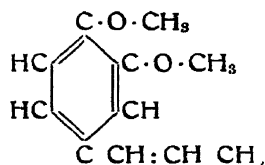
$$HO-C_6H_3(OCH_3)-CH=CH-CH_3 \quad \text{und} \quad OH-C_6H_3(OCH_3)-CH=CH-CH_3$$

Bei der Oxydation liefert Eugenol Vanillin und wird daher in ausgedehntem Maße technisch verarbeitet.

Zum Nachweis geeignete Derivate findet man im Monobromisoeugenoldibromid, Smp. 138 bis 139°, in dem bei 79 bis 80° schmelzenden Acetat, dem bei 103 bis 104° schmelzenden Benzoat und in dem Diphenylurethan vom Smp. 112 bis 113°. In alkoholischer Lösung gibt Isoeugenol mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung, während bei Eugenol Blaufärbung eintritt.

Methylisoeugenol.

$C_{11}H_{14}O_2$. Mol.-Gew. 178.

Methylisoeugenol ist in den Ölen von *Cymbopogon javanensis* und *Asarum arifolium* aufgefunden worden. Künstlich wird es durch Methylieren von Isoeugenol oder durch Umlagern von Methyleugenol erhalten. Eigenschaften. Sdp. 263°[1]; $d_{11,5°}$ 1,064; n_D 1,5720°[2]. Technisches Präparat: $d_{15°}$ 1,057 bis 1,060; $n_{D20°}$ 1,565 bis 1,570; löslich in 6,5 bis 7,5 Vol. 60 %igen und 1,5 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols[3]. Ein chemisch reines, im Vakuum destilliertes Produkt zeigte: Erstp. + 4,5°, Smp. + 5,5 bis 6,5°, Sdp. 270° (760 mm), 136 bis 137° (8 mm), $d_{15°}$ 1,0568, $n_{D15°}$ 1,56732[3].

C·O·CH₃ / HC / C·O·CH₃ / HC / CH / C CH:CH CH₃

Methylisoeugenol gibt ein charakteristisches Dibromid, Smp. 101 bis 102°, und läßt sich zu Veratrumsäure oxydieren.

Safrol.

$C_{10}H_{10}O_2$. Mol.-Gew. 162.

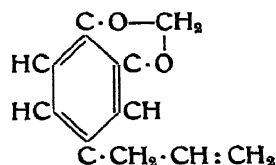
Das Safrol bildet den Hauptbestandteil des Sassafrasöls und ist in beträchtlicher Menge im Campheröl, aus dem das in der

---

[1]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 23 (1890), 1165.

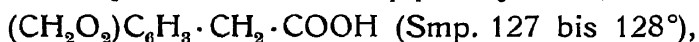
[2]) Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 852.

[3]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

Technik verwendete Safrol gewonnen wird, enthalten. Außerdem ist es gefunden worden im Öl von *Asarum arifolium, A. Blumei,* amerikanischen Wurmsamenöl, japanischen Sternanisöl, gewöhnlichen Sternanisöl (Spuren), Apopinöl, Ylang-Ylangöl (?), Muskatnußöl, im Öl von *Doryphora sassafras, Daphnandra aromatica, Atherosperma moschata,* Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum Mercadoi,* im Öl von *C. pedunculatum, C. Oliveri, C. glanduliferum, C. parthenoxylon,* Pichurimbohnenöl (?), kalifornischen Lorbeeröl, Massoyrindenöl, Shô-Gyū- und Yu-Juöl, im Öl von *Boronia safrolifera* und *Xanthoxylum ovalifolium.*

C·O—CH_2
HC C·O
HC CH
C·CH_2·CH : CH_2

Safrol, der Methylenäther des 4-Allylbrenzcatechins, ist eine farblose, mit der Zeit gelblich werdende, optisch inaktive Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer Kristallmasse erstarrt und folgende Eigenschaften hat: Erstp. etwa + 11°, Sdp. 91° (4 mm), 233° (759 mm), $d_{15°}$ 1,105 bis 1,107, $n_{D20°}$ 1,536 bis 1,540[1]. Eykman[2] fand: Smp. + 8°, Sdp. 229 bis 231° (unkorr.), $d_{15°}$ 1,0960, $d_{12°}$ 1,110, n_D 1,5420.

Der vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, bildet sich zunächst ein Glykol (Smp. 82 bis 83°), das bei weiterer Oxydation in α-Homopiperonylsäure,

$$(CH_2O_2)C_6H_3\cdot CH_2\cdot COOH \text{ (Smp. 127 bis 128°)},$$

übergeht; oxydiert man mit Chromsäuregemisch, so erhält man Piperonal (Heliotropin), Smp. 37°, und Piperonylsäure,

$$(CH_2O_2)C_6H_3\cdot COOH \text{ (Smp. 228°)}.$$

Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung, sowie mit Nickel im Wasserstoffstrom geben sowohl Safrol als auch das isomere Isosafrol ein Dihydroprodukt $C_{10}H_{12}O_2$ (Sdp. 228°) und m-Propylphenol (Sdp. 228°)[3].

Beim Erhitzen mit Alkalien wird Safrol in Isosafrol übergeführt, aus dem durch Oxydation das viel gebrauchte Heliotropin (Piperonal) hergestellt wird. Safrol dient in der Seifenindustrie zum Parfümieren von Haushaltungsseifen.

---

[1] Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2] Recueil des trav. chim. des P. B. **4** (1885), 32; Berl. Berichte **23** (1890), 862.

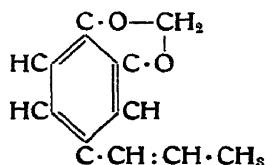
[3] Henrard, Chem. Weekblad **4** (1907), 630; Chem. Zentralbl. **1907**, II. 1512. — Ipatiew, Berl. Berichte **46** (1913), 3589.

Isosafrol.

$C_{10}H_{10}O_2$. Mol.-Gew. 162.

Isosafrol, das vielleicht im Ylang-Ylangöl vorkommt, entsteht aus Safrol beim Kochen mit alkoholischem Kali, wobei die Allyl- in die Propenylgruppe umgewandelt wird.

C·O—CH_2
HC C·O
HC CH
C·CH:CH·CH_3

Eigenschaften: Sdp. 254 bis 254,5° (761 mm), 105 bis 106° (4 mm); d_{15° 1,1275; n_{D15° 1,58066[1]). — Sdp. 253 bis 254°; $d_{11,5^\circ}$ 1,126[2]). Bei technischen Präparaten wurde festgestellt: d_{15° 1,124 bis 1,129, n_{D20° 1,574 bis 1,580.

Synthetisch ist Isosafrol hergestellt worden durch Erhitzen von Piperonal mit Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid[3]) oder aus Piperonal mit Äthylmagnesiumjodid[4]) oder -bromid[1]).

Durch Bromieren in Petrolätherlösung wird ein Dibromid (Smp. 52 bis 53°)[5]), mit überschüssigem Brom ein Pentabromid vom Smp. 196,5 bis 197°[6]) erhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Piperonal, bei der Reduktion Dihydrosafrol neben m-Propylphenol.

Zum Nachweis von Isosafrol eignet sich das bei 128° schmelzende Nitrit[7]).

Hoering und Baum[8]) haben im technischen Isosafrol zwei geometrisch-isomere Formen nachweisen können, die sie als α- und β-Isosafrol bezeichnen und von denen letzteres weitaus überwiegt. Sie unterscheiden sich nur durch den Geruch und die physikalischen Eigenschaften, die des α-Isosafrols liegen zwischen denen des Safrols und β-Isosafrols; in chemischer Beziehung konnte zwischen den beiden Isoverbindungen kein Unterschied festgestellt werden.

Nach S. Nagai[9]) handelt es sich hierbei um eine cis-trans-Isomerie. Die labile cis-Form (Sdp. 242 bis 243°; $d_{4^\circ}^{15^\circ}$ 1,162

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 45.
[2]) Eykman, Berl. Berichte **23** (1890), 859.
[3]) Moureu, Compt. rend. **122** (1896), 792.
[4]) Mameli, Chem. Zentralbl. **1904**, II. 1567.
[5]) Mannich u. Jacobsohn, Arch. der Pharm. **248** (1910), 166.
[6]) Hoering, Berl. Berichte **38** (1905), 3466; **40** (1907), 1101.
[7]) Wallach u. H. Müller, Liebigs Annalen **332** (1904), 331.
[8]) Berl. Berichte **42** (1909), 3076.
[9]) Journ. of the College of Engineering, Tokio **11** (1921), 83.

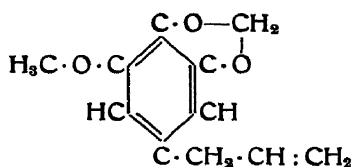
bis 1,168; n_{D15° 1,5630 bis 1,5632; Pikrat, Smp. 68,5°) geht beim Erwärmen in die stabile trans-Form (Sdp. 247 bis 248°; $d\frac{15^\circ}{4^\circ}$ 1,1230 bis 1,1235; n_{D15° 1,5730 bis 1,5736; Pikrat, Smp. 73,5 bis 74°)[1]) über.

In der Technik dient Isosafrol in der Hauptsache zur Herstellung von Heliotropin.

Myristicin.

$C_{11}H_{12}O_3$. Mol.-Gew. 192.

Myristicin (4-Allyl-6-methoxy-1,2-methylendioxybenzol)[2]) ist im Muskat- und Macisöl, im Holzöl von *Cinnamomum glanduliferum,* im französischen Petersilienöl und im Dillkrautöl aufgefunden worden. Zu seiner Charakterisierung können folgende Angaben dienen:

$$\begin{array}{c} C\cdot O-CH_2 \\ H_3C\cdot O\cdot C \quad C\cdot O \\ HC \quad CH \\ C\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \end{array}$$

Sdp. 171 bis 173° (40 mm), $d\frac{20^\circ}{20^\circ}$ 1,1437, n_{D20° 1,54032, $n_{D45,5^\circ}$ 1,52927[3]). — Sdp. 149,5° (15 mm), d_{19° 1,1425[4]).

Myristicin wird auch im Kältegemisch nicht fest. Durch Bromieren entsteht Dibrommyristicindibromid,

$$(C_3H_5Br_2)\cdot C_6Br_2(O_2CH_2)\cdot(OCH_3),\ \text{Smp. } 130^\circ,$$

durch Oxydation Myristicinaldehyd und Myristicinsäure (s. u.).

Beim Kochen von Myristicin mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Natrium lagert sich die Allylgruppe in die Propenylgruppe um, und es entsteht das feste Isomyristicin, das im Macis- und Dillkrautöl vorkommt, und für das Power und Salway[3]) nachstehende Konstanten angeben: Smp. 44°, Sdp. 166° (18 mm), $n_{D45,5^\circ}$ 1,56661.

Charakteristische Derivate sind ein Dibromid vom Smp. 109° und das Dibromisomyristicindibromid. vom Smp. 156°. Wie aus Myristicin, entstehen auch aus dem Isomeren bei der Oxydation

---

[1]) Vgl. auch M. Mayer, Chem. Zentralbl. **1914**, II. 475.

[2]) Nicht zu verwechseln mit dem „Myristicin" genannten Stearopten von John und von Mulder, das bisweilen aus alten Ölen auskristallisiert und, wie Flückiger [Pharmaceutical Journal III. 5 (1874), 136] nachwies, aus Myristicinsäure besteht.

[3]) Power u. Salway, Journ. chem. Soc. **91** (1907), 2054.

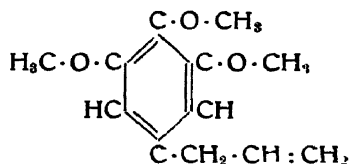
[4]) Thoms, Berl. Berichte **36** (1903), 3447.

mit Permanganat Myristicinaldehyd, Smp. 130°, und Myristicinsäure, Smp. 210°.

Beide Phenoläther geben auch Additionsprodukte mit salpetriger Säure, von denen sich eine Reihe von Derivaten ableitet.

Elemicin.

$C_{12}H_{16}O_3$. Mol.-Gew. 208.

Elemicin (4-Allyl-1,2,6-trimethoxybenzol) bildet den Hauptbestandteil des Manila-Elemiöls, in dem es von Semmler[1]), der ihm auch den Namen gegeben hat, entdeckt wurde. Außerdem kommt es vor im Holzöl von *Cinnamomum glanduliferum* und in den Ölen von *Boronia pinnata* und *Backhousia myrtifolia*. Die Verbindung findet sich in den von 277 bis 280° siedenden Fraktionen des Elemiöls[2]) Um daraus Elemicin zu gewinnen, wird die Fraktion mit Ameisensäure ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei, wie Semmler durch Versuche mit Anethol und Safrol feststellte, die Allylverbindungen unangegriffen bleiben, während Propenylverbindungen zerstört werden. Ein auf diese Weise gereinigtes Elemicin zeigte folgende Eigenschaften: Sdp. 144 bis 147° (10 mm), d_{20° 1,063, n_D 1,52848.

C·O·CH₃
H₃C·O·C C·O·CH₃
HC CH
C·CH₂·CH : CH₂

Synthetisch stellte Mauthner[3]) Elemicin her, indem er aus Dimethylpyrogallol und Allylbromid 2,6-Dimethylpyrogallolallyläther gewann, der sich beim Erhitzen in 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol umlagerte und durch Alkylierung mit Dimethylsulfat Elemicin bildete.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung entsteht Trimethylgallussäure[4]), $C_{10}H_{12}O_5$. Smp. 169°; Sdp. 225 bis 227° (10 mm).

Durch Erhitzen des Elemicins mit Natrium oder durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das mit Asaron stellungsisomere Isoelemicin, 4-Propenyl-1,2,6-trimethoxybenzol, ein

[1]) Berl. Berichte 41 (1908), 1768, 1918, 2183, 2556.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 95; April 1907, 30; Oktober 1908, 39.

[3]) Liebigs Annalen 414 (1917), 250.

[4]) Trimethylgallussäure ist im Öl von *Boronia pinnata* enthalten.

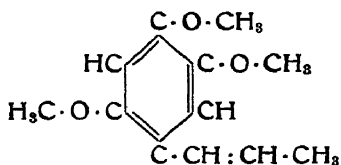
Körper mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 153 bis 156° (10 mm), $d_{20°}$ 1,073, n_D 1,54679.

Dieses Isoelemicin ist charakterisiert durch ein bei 88 bis 89° schmelzendes Dibromid. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht dieselbe Trimethylgallussäure wie beim Elemicin.

Asaron.

$C_{12}H_{16}O_3$. Mol.-Gew. 208.

Das Asaron (4-Propenyl-1, 2, 5-trimethoxybenzol) ist im Haselwurzöl enthalten und auch im Calmusöl, Maticoöl und im Öl von *Asarum arifolium* gefunden worden, aus denen es, falls es in größeren Mengen vorhanden ist, beim längeren Stehen auskristallisiert. Auch auf synthetischem Wege ist Asaron dargestellt worden.

```
          C·O·CH3
         /\
      HC/  \C·O·CH3
        |  ||
H3C·O·C\  /CH
         \/
          C·CH:CH·CH3
```

Die in reinem Zustande geruch- und geschmacklose Verbindung besitzt folgende Eigenschaften: Smp. 61°[1]), $d_{11°}$ 1,091, n_D 1,5719[2]).

Durch Bromieren liefert es ein gut kristallisierendes Dibromid, $C_{12}H_{16}Br_2O_3$, Smp. 86°, das beim Behandeln mit Natriummethylat in der Kälte in die bei 77,5° schmelzende Verbindung $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CH_3$ übergeht.

Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht aus Asaron Asarylaldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$, Smp. 114°, der auch bei der Oxydation mit Permanganat neben Asaronsäure (Trimethoxybenzoesäure, $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot COOH$, Smp. 144°) gebildet wird.

Als Derivate eines vierwertigen ungesättigten Phenols erscheinen die isomeren **Apiole** $C_3H_5 \cdot C_6H(O_2CH_2)(O \cdot CH_3)_2$, die nach ihrem Vorkommen als Apiol und als Dillapiol unterschieden werden, sowie das Allyltetramethoxybenzol.

Apiol.

$C_{12}H_{14}O_4$. Mol.-Gew. 222.

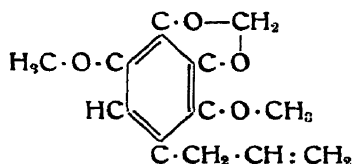
Apiol (4-Allyl-3,6-dimethoxy-1,2-methylendioxybenzol) ist im Petersiliensamenöl und dem Öle aus venezuelischem Campheröl

---

[1]) Gattermann u. Eggers, Berl. Berichte **32** (1899), 290.

[2]) Eykman, ebenda **23** (1890), 862.

enthalten und scheidet sich daraus beim Abkühlen als feste Masse ab. Das Vorkommen im Maticoöl ist ebenfalls beobachtet worden. Mit der Untersuchung des Apiols haben sich besonders v. Gerichten[1]), Ginsberg[2]), Ciamician und Silber[3]) sowie Thoms[4]) beschäftigt. Von Ciamician und Silber wurde die recht komplizierte Konstitution dieses Körpers fast vollständig aufgeklärt, aber erst Thoms ist es gelungen, die Frage endgültig dahin zu entscheiden, daß der Verbindung die oben angegebene Formel zukommt.

C·O—CH$_2$
$H_3C·O·C$ C·O
HC C·O·CH$_3$
C·CH$_2$·CH : CH$_2$

Apiol bildet lange, farblose Nadeln von schwachem Petersiliengeruch und folgenden Konstanten: Smp. 30°, Sdp. 294 (gew. Druck), 179° (33 bis 34 mm)[5]), $d_{14°}$ 1,176, n_D 1,5380[6]). — Sdp. 296 bis 299° (755 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf), $d_{15°}$ 1,1788 (im überschmolzenen Zustand bestimmt), $\alpha_D \pm 0°$[7]).

Apiol ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Mit Brom vereinigt es sich zu Tribromapiol, $(CH_3·O)_2C_6Br(O_2CH_2)·C_3H_5Br_2$, Smp. 88 bis 89°. Die Oxydation führt zu Apiolaldehyd und Apiolsäure (s. u.).

Das durch Umlagerung mittels alkoholischen Kalis erhaltene Isomere, das Isoapiol, bildet monokline, bei 55 bis 56° schmelzende dünne Tafeln. Es sind 3 Bromderivate bekannt, ein Monobromid vom Smp. 51°, ein Dibromid, Smp. 75°, und ein Tribromid, Smp. 120°.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Isoapiol, wie aus dem Apiol, Apiolaldehyd, $C_{10}H_{10}O_5$, Smp. 102°[8]), und Apiolsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, Smp. 175°. Beide Phenoläther verbinden sich auch mit salpetriger Säure.

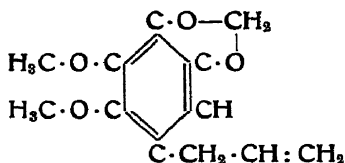
---

[1]) Berl. Berichte 9 (1876), 258, 1477.
[2]) Ebenda 21 (1888), 1192, 2514; 23 (1890), 323.
[3]) Ebenda 21 (1888), 913, 1621; 22 (1889), 2481; 23 (1890), 2283.
[4]) Ebenda 36 (1903), 1714.
[5]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 21 (1888), 1622.
[6]) Eykman, ebenda 23 (1890), 862.
[7]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[8]) Er wird am besten durch Oxydation von Isoapiol mit Äthylnitrit erhalten. Fabinyi u. Széki, Berl. Berichte 50 (1917), 1335.

Dillapiol.

$C_{12}H_{14}O_4$. Mol.-Gew. 222.

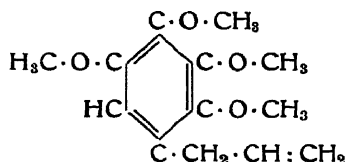
Dillapiol kommt im Maticoöl, ostindischen, japanischen und spanischen Dillöl sowie im Seefenchelöl vor. Es bildet eine dicke, ölige Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 285°, bei 11 mm Druck bei 162° siedet[1]. Die Konstitution der Verbindung kommt durch die nebenstehende Formel zum Ausdruck, deren Richtigkeit von Thoms[2] bewiesen wurde.

C·O—CH_2
H_3C·O·C C·O
H_3C·O·C CH
C·CH_2·CH : CH_2

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Dillapiol entsteht ein in farblosen Prismen kristallisierender, bei 110° schmelzender Körper, $C_{12}H_{13}Br_3O_4$, das Dibromid des Monobromapiols[1].

Das durch Umlagerung erhältliche Dillisoapiol ist fest und bildet monokline, bei 44° schmelzende Kristalle. Sein Siedepunkt wurde zu 296° ermittelt. Schmelzpunkt des Tribromids 115°[3]. Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entstehen Dillapiolaldehyd, $C_{10}H_{10}O_5$, Smp. 75°, und Dillapiolsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, Smp. 151 bis 152°. Ob das Dillisoapiol gleichfalls in der Natur vorkommt, ist noch nicht sicher nachgewiesen.

Allyltetramethoxybenzol.

$C_{13}H_{18}O_4$. Mol.-Gew. 238.

Aus einem französischen Petersiliensamenöl isolierte Thoms[4] einen Körper $C_{13}H_{18}O_4$, den er als einen nach der nebenstehenden Formel zusammengesetzten Phenoläther erkannte, und für den er folgende Konstanten angibt: Smp. 25°, d_{25° 1,087, n_{D25° 1,51462.

C·O·CH_3
H_3C·O·C C·O·CH_3
HC C·O·CH_3
C·CH_2·CH : CH_2

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht in guter Ausbeute Tetramethoxybenzoesäure, $C_6H(OCH_3)_4 \cdot COOH$, eine in langen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Smp. 87°[5].

---

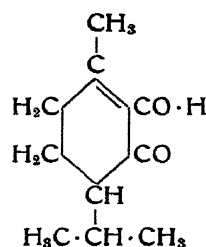
[1]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **29** (1896), 1800.
[2]) Arch. der Pharm. **242** (1904), 344.
[3]) Über die verschiedenen Bromide s. Delépine u. Longuet, Bull. Soc. chim. IV. **39** (1926), 1019.
[4]) Berl. Berichte **41** (1908), 2761.
[5]) Bignami u. Testoni, Gazz. chim. ital. **30** (1900), I. 240.

Die beiden folgenden Verbindungen, Diosphenol und Phloracetophenondimethyläther, besitzen gleichzeitig die Eigenschaften eines Phenols und eines Ketons.

Diosphenol.

$C_{10}H_{16}O_2$. Mol.-Gew. 168.

Diosphenol (Bucco- oder Buccucampher) ist ein Bestandteil des Buccoblätteröls, der darin zuerst von Flückiger[1]) beobachtet worden ist. Es ist seitdem wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Seine chemische Konstitution wurde von Semmler und Mc. Kenzie[2]) aufgeklärt. Danach ist es ein cyclisch-hydriertes Ketophenol von der nebenstehenden Formel.

CH_3
C
H_2C $CO \cdot H$
H_2C CO
CH
$H_3C \cdot CH \cdot CH_3$

Der Gehalt der Buccoöle an Diosphenol wechselt mit der Stammpflanze; aus manchen Ölen scheidet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch ab, während andere nur sehr wenig davon enthalten. Man gewinnt es aus den Ölen entweder durch Ausfrieren oder durch Ausschütteln mit verdünnter Lauge; im letzteren Falle ist zu beachten, daß das Diosphenol beim Ausäthern der alkalischen Lösung zum Teil in den Äther übergeht.

Diosphenol hat einen eigenartigen, minzigen Geruch und bildet optisch inaktive, monokline Kristalle vom Smp. 83°. Bei 10 mm siedet es zwischen 109 und 110°, bei Atmosphärendruck unter teilweiser Zersetzung bei 232°. Mit Eisenchlorid gibt es eine dunkelgrüne Farbreaktion.

Synthetisch hat man Diosphenol erhalten durch Oxydation von Oxymethylen-menthon, $C_{11}H_{18}O_2$, wobei sich ein Diketon $C_{10}H_{16}O_2$ bildet, das durch Säuren oder Alkalien zu Diosphenol invertiert wird[3]). Es entsteht ferner aus Dibrommenthon[4]) oder Dibromtetrahydrocarvon[5]) durch Behandeln mit Kali, oder bei der Oxydation von Menthon mit Eisenchlorid in 50 %iger Essig-

---

1) Pharmaceutical Journal III. 11 (1880), 174, 219.
2) Berl. Berichte 39 (1906), 1158.
3) Semmler u. Mc. Kenzie, loc. cit. 1169.
4) Cusmano, Chem. Zentralbl. 1914, I. 976.
5) Cusmano u. Poccianti, ebenda II. 481.

säure[1]), oder von Δ^1-Menthenon-3[2]) oder Carvenon[2]) mit Kaliumpermanganat.

Diosphenol reagiert mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid unter Bildung der betreffenden Ester, ferner liefert es mit Carbanil ein Phenylurethan, das nach Asahina und Mituhori[1]) bei 113° schmilzt. Die Ketongruppe zeigt wegen der benachbarten Hydroxylgruppe nur geringe Reaktionsfähigkeit, doch sind zwei Oxime bekannt, deren Schmelzpunkte von Kondakow und Bjalobrzeski[3]) zu 156°, von Semmler und Mc. Kenzie (loc. cit.) zu 125° angegeben werden.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entsteht der bei 159° schmelzende Alkohol $C_{10}H_{18}O_2$[4]). Reduktion mittels Natrium und Alkohol führt neben i-Menthol zu einem Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure, Smp. 104°, übergeht[5]). Reduziert man mit Wasserstoff und Platin, so erhält man Oxytetrahydrocarvon[6]).

Charakteristisch für Diosphenol ist seine leichte Oxydierbarkeit, worauf auch zurückzuführen ist, daß es Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung reduziert. Bei der Oxydation mit Ozon erhielten Semmler und Mc. Kenzie (loc. cit.) α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure, Smp. 41°, während mit Kaliumpermanganat eine bei 104 bis 105° schmelzende Ketosäure $C_{10}H_{14}O_3$ gewonnen wird, die aus einer intermediär gebildeten Säure $C_{10}H_{16}O_4$ durch Wasserabspaltung entsteht; sie liefert ein bei 182° schmelzendes Monoxim. Als Cusmano[7]) Diosphenol mit Sauerstoff und Platinschwarz oxydierte, entstanden neben andern Verbindungen Oxybuccocampher, $C_{10}H_{16}O_3$, Smp. 75 bis 76°, und die bereits erwähnte Ketosäure $C_{10}H_{14}O_3$ vom Smp. 104 bis 105°.

---

[1]) Asahina u. Mituhori, Journ. pharm. Soc. of Japan Nr. 482; Chem. Zentralbl. **1922**, III. 362.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **437** (1924), 148.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **54** (1896), 437. Vgl. auch Asahina u. Kuwada, Chem. Zentralbl. **1923**, I. 1391.

[4]) Shimoyama, Arch. der Pharm. **226** (1888), 413.

[5]) Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chem. II. **63** (1901), 61; Semmler u. Mc. Kenzie, Berl. Berichte **39** (1906), 1162.

[6]) Cusmano, Chem. Zentralbl. **1922**, III. 48.

[7]) Chem. Zentralbl. **1924**, I. 1921; II. 1085.

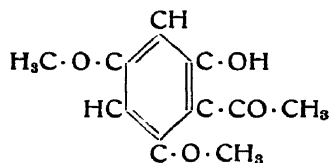
Beim Erhitzen von Diosphenol mit konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr auf etwa 150 bis 180° entsteht quantitativ Thymol neben wenig Carvacrol.

Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 150 bis 160° liefert eine Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_8$; sie läßt sich gut aus Wasser umkristallisieren und bildet Nadeln vom Smp. 94°.

Diosphenol ist leicht an seinen Eigenschaften zu erkennen. Zu seinem Nachweis kann man auch sein Verhalten gegen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung heranziehen. Von Derivaten könnten hierfür das Phenylurethan und die eben erwähnte Alkoholsäure in Frage kommen.

Phloracetophenondimethyläther.

Der Phloracetophenondimethyläther wurde von Jonas[1]) im Öl von *Blumea balsamifera* und von Semmler und Schoßberger in den Ölen von *Xanthoxylum Aubertia* und *X. alatum* gefunden. Die Verbindung läßt sich aus dem Öl durch Natronlauge ausschütteln und fällt aus der alkalischen Lösung auf Säurezusatz als fester, gelblicher Körper aus, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol oder Petroläther farblos erhalten wird und bei 82 bis 83° schmilzt.

CH
$H_3C \cdot O \cdot C$ — $C \cdot OH$
HC — $C \cdot CO \cdot CH_3$
$C \cdot O \cdot CH_3$

Phloracetophenondimethyläther ist schon früher von Friedländer und Schnell[2]) auf synthetischem Wege erhalten und später von v. Kostanecki und Tambor[3]) genauer studiert worden.

Von Derivaten sind bekannt das Oxim, Smp. 108 bis 110°, die Acetylverbindung, Smp. 106 bis 107°, der Methyläther, Smp. 103°, und ein gelbes kristallinisches Monobromid vom Smp. 187°.

Durch Kondensation mit Benzaldehyd entsteht das 2-Oxy-4,6-dimethoxychalkon (Smp. 91 bis 92°).

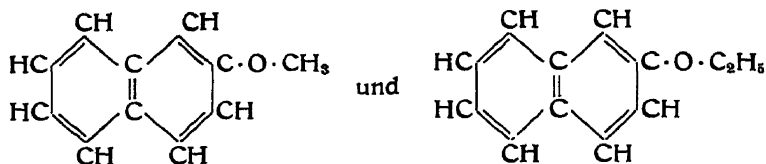
---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 150.

[2]) Berl. Berichte 30 (1897), 2152.

[3]) Ebenda 32 (1899), 2262.

β-Naphtholäther.

```
    CH    CH                        CH    CH
HC/  \C/  \C·O·CH3              HC/  \C/  \C·O·C2H5
  |   ||   |           und        |   ||   |
HC\  /C\  /CH                   HC\  /C\  /CH
    CH    CH                        CH    CH
```

Zwei zum Parfümieren billiger Haus- und Toiletteseifen viel gebrauchte Produkte sind der Methyl- und der Äthyläther des β-Naphthols, die beide unter dem Namen Nerolin im Handel sind, bisweilen auch als Nerolin, altes Produkt, oder Jara-Jara (Methyläther) und Nerolin, neues Produkt, oder Bromelia (Äthyläther) unterschieden werden. Darstellen lassen sich die beiden Äther, die bisher noch nicht in der Natur angetroffen worden sind, durch mehrstündiges Digerieren von β-Naphtholkalium mit dem entsprechenden Halogenalkyl in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung[1]. Nach einer anderen Methode[2] wird ein Gemisch von 1 Teil β-Naphthol, 3 Teilen Methyl- oder Äthylalkohol und 1 Teil Salzsäure längere Zeit im Autoklaven auf 150° erhitzt. Einfacher ist eine ursprünglich von Henriques für die Darstellung von α-Naphtholäthyläther benutzte Methode, die sich nach Gattermann[3] auch sehr gut zur Herstellung von β-Naphtholäthern eignet und darin besteht, daß man β-Naphthol mit dem betreffenden Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler auf 125 bis 140° erwärmt, bei dem Methyläther am besten unter geringem Druck.

Beide Äther bestehen aus farblosen Kristallblättchen, die sich in Methyl- und Äthylalkohol verhältnismäßig schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln aber leicht lösen. Der Geruch beider Äther ist stark und anhaftend, der des Äthyläthers ist schwächer, aber feiner als der des Methyläthers. In größerer Verdünnung riechen sie ähnlich wie Orangenblütenöl, für das sie einen, wenn auch nicht vollgültigen, so doch billigen Ersatz abgeben. Der Geruch des Äthyläthers wird auch, nicht ganz treffend, als ananasartig bezeichnet, worauf der für dieses

---

[1]) Schaeffer, Liebigs Annalen 152 (1869), 286.

[2]) Liebermann u. Hagen, Berl. Berichte 15 (1882), 1428.

[3]) Liebigs Annalen 244 (1888), 72.

Produkt manchmal gebrauchte Name Bromelia zurückzuführen sein dürfte.

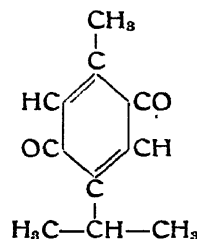
Von Konstanten findet man in der Literatur für β-Naphtholmethyläther: Smp. 72°[1]; Smp. 70°, Sdp. 274°[2]; für β-Naphtholäthyläther: Smp. 37°[3], Sdp. 274 bis 275°[4], 282° (korr.), $d_{40°}$ 1,0547, $d_{50°}$ 1,051[5].

Chinone.

Thymochinon.

$C_{10}H_{12}O_2$. Mol.-Gew. 164.

Der einzige in ätherischen Ölen vorkommende Vertreter der Klasse der Chinone ist das Thymochinon, das im Öl des Holzes von *Callitris quadrivalvis* und in den Ölen von *Monarda fistulosa* und *Mosla grosserata* neben Thymohydrochinon gefunden worden ist. Wahrscheinlich ist daneben noch das Thymochinhydron, $C_{10}H_{12}O_2 + C_{10}H_{14}O_2$, das Additionsprodukt der beiden Verbindungen, vorhanden.

CH_3
C
HC CO
OC CH
C
$H_3C—CH—CH_3$

Thymochinon kristallisiert in triklinen, gelben Tafeln, die bei 44 bis 46° schmelzen und bei 232° sieden. Es entsteht durch Oxydation von Hydrothymochinon oder von Amidothymol[6]. Bei der Reduktion geht es in Hydrothymochinon über.

---

[1] Städel, Liebigs Annalen **217** (1883), 43.
[2] Marchetti, Gazz. chim. ital. **9** (1879), 544; Jahresber. d. Chem. **1879**, 543.
[3] Orndorff u. Kortright, Americ. chem. Journ. **13** (1891), 162.
[4] Liebermann u. Hagen, Berl. Berichte **15** (1882), 1428.
[5] Perkin, Journ. chem. Soc. **69** (1896), 1190.
[6] Bargellini, Chem. Zentralbl. **1923**, III. 918. — S. auch Hixon, ebenda 1360.

Säuren.

Das bei der Darstellung der ätherischen Ole durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene wäßrige Destillat enthält zuweilen freie Fettsäuren, wie Essig-, Propion-, Butter- oder Baldriansäure, die, ebenso wie Methyl- und Äthylalkohol, wohl Zersetzungsprodukte von Estern sind, die in den der Destillation unterworfenen Pflanzenteilen enthalten waren. Da die niedrigen Glieder der Fettsäuren in den Destillationswässern gelöst bleiben, werden sie leicht übersehen. Unter Umständen sind die Mengen nicht unerheblich, wie z. B. aus einer Destillation von Bärenklausamen hervorgeht, wobei aus 40 kg Samen 120 g Öl und aus dem Destillationswasser über 30 g Essigsäure gewonnen wurden[1].

Obgleich die Menge der Säuren in den ätherischen Ölen prozentual sehr zurücktritt, sind doch einige bekannt, die hauptsächlich aus Säuren zusammengesetzt sind, wie beispielsweise das etwa 85 % Myristinsäure enthaltende Irisöl, das Öl von *Polygonum persicaria,* das zum größten Teile aus einem Gemisch von flüchtigen Fettsäuren besteht[2], das mexikanische Baldrianöl, bei dem 89 % Baldriansäure ermittelt wurden[3], das Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia,* dessen Säuregehalt 90 % beträgt[4], und das Moschuskörneröl, dessen Hauptmasse aus Palmitinsäure gebildet wird.

In der hier folgenden Zusammenstellung der verschiedenen Säuren ist nicht berücksichtigt, ob sie in freiem Zustande oder gebunden im Öle vorhanden sind, erstens, weil meistens die genauen Angaben darüber fehlen, zweitens, weil man wohl in der Mehrzahl der Fälle annehmen darf, daß die Anwesenheit von freier Säure auf Zersetzung während der Destillation zurückzuführen ist. Man erhält die Säuren[5] in Form ihrer Salze, wenn die betreffenden Öle verseift werden.

---

[1] Zincke, Liebigs Annalen **152** (1869), 21.

[2] Horst, Chem. Ztg. **25** (1901), 1055.

[3] Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 48.

[4] van Romburgh, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1909**, 17; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 78.

[5] Uber den Nachweis von Säuren durch ihre Phenacylester oder ihre p-Halogenphenylacylbromide s. Rather u. Reid, Journ. Americ. chem. Soc. **41** (1919), 75; Judefind u. Reid, ebenda **42** (1920), 1043; Chem. Zentralbl. **1919**, III. 48; **1920**, III. 310; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 121.

Ameisensäure, $H \cdot COOH$, ist nachgewiesen worden in altem Terpentinöl (?), im Thujaöl, Nadelöl von *Pinus ponderosa,* Sadebaum-, Manila-Kopalöl, Öl von *Chamaecyparis Lawsoniana, Cymbopogon javanensis,* Ceylon-Cardamomen-, Hopfen-, Calycanthus-, Ylang-Ylang-, Muskatnuß-, kalifornischen Lorbeeröl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum,* Apfelöl, Myrrhenöl, Öl von *Canarium villosum,* Meisterwurzöl, Möhrenöl, Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa*[1]), amerikanischen Poleiöl, Öl von *Monarda fistulosa, Ramona stachyoides,* Baldrianöl, Edelschafgarben- und Schafgarbenöl, Wermutöl, Öl von *Artemisia frigida* und im Destillationswasser der Öle von *Pinus Sabiniana, Eucalyptus globulus, Aethusa cynapium, Micromeria Chamissonis, Lippia scaberrima, Arnica montana* und anderen Ölen.

Ameisensäure ist durch eine große Reduktionsfähigkeit ausgezeichnet. Um sie nachzuweisen, erwärmt man ihre mit Alkali neutralisierte Lösung mit Quecksilberchlorid, wobei ein Niederschlag von Quecksilberchlorür und Quecksilber entsteht. Das Silbersalz entsteht, wenn man eine Lösung eines Formiates mit Silbernitrat versetzt, es zersetzt sich jedoch beim Kochen mit Wasser. (Unterschied von Essigsäure.)

Essigsäure, $CH_3 \cdot COOH$, wird am häufigsten in den ätherischen Ölen angetroffen; es müßten fast alle genannt werden, wollte man sie hier aufzählen. Ihre Ester sind meist durch einen besonders angenehmen Geruch ausgezeichnet und finden deswegen vielfache Verwendung in der Parfümerie, so vor allem Linalyl- und Geranylacetat. Einige Öle bestehen zu einem erheblichen Teile aus Essigsäureestern, wie beispielsweise Lavendelöl, Bergamottöl, Petitgrainöl, sibirisches Fichtennadelöl.

Um Essigsäure nachzuweisen, versetzt man die neutralisierte wäßrige Lösung mit Silbernitrat und analysiert das aus Wasser umkristallisierte Silbersalz. Dieses Verfahren eignet sich überhaupt gut zum Nachweis der meisten Fettsäuren.

Von den übrigen Fettsäuren sind die folgenden in ätherischen Ölen aufgefunden worden:

Propionsäure, $C_2H_5 \cdot COOH$, im Wurmfarnöl (?), Öl von *Cupressus torulosa,* Cajeput-, Pastinac- und Lavendelöl.

---

[1]) Dunstan u. Henry, Journ. chem. Soc. 73 (1898), 226; Chem. Zentralbl. 1898, I. 851, 1138.

n-Buttersäure, $C_3H_7 \cdot COOH$, im Wurmfarnöl, Öl von *Callitris glauca* (?), *C. calcarata* (?), *Cymbopogon caesius, C. javanensis,* Ceylon-Citronellöl, Calmuskrautöl, Hopfenöl, Knöterichöl, Muskatnußöl, Öl von *Persea pubescens, Eucalyptus globulus,* Cajeputöl, Niaouliöl, Pastinacöl, Hundspetersilienöl, Bärenklauöl, Öl von *Heracleum giganteum,* Lavendelöl, amerikanischen Poleiöl, Öl von *Monarda fistulosa,* Baldrianöl, Schafgarbenöl, amerikanischen Wurmsamenöl und im Destillationswasser von *Araucaria Cunninghamii, Lippia scaberrima* und *Micromeria Chamissonis.*

Isobuttersäure im Lorbeerblätteröl, Ceylon-Zimtöl (?), Meisterwurzöl, Möhrenöl (?), Spanisch Hopfenöl (?), Arnikawurzelöl und Römisch Kamillenöl.

Isovaleriansäure (Isopropylessigsäure), $C_4H_9 \cdot COOH$, im Wurmfarnöl (?), Cypressenöl, Citronellöl, Öl vom *Cymbopogon javanensis,* Hopfenöl, Öl von *Persea pubescens,* Lorbeerblätteröl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum,* Geraniumöl (?), Senegawurzelöl, Kakaoöl, Niaouliöl, Öl von *Eucalyptus goniocalyx, E. paludosa* und *E. saligna,* Meisterwurzöl, im Holz von *Goupia tomentosa*[1]), Lavendelöl (?), amerikanischen Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Öl von *Monarda fistulosa, Thymus mastichina,* Tabaköl, Baldrianöl, mexikanischen Baldrianöl, Kessowurzelöl und Wermutöl, Schafgarbenöl und Öl von *Artemisia frigida.*

Methyläthylessigsäure, $C_4H_9 \cdot COOH$, im unechten Champacaöl, im Öl von *Michelia longifolia,* im Angelicawurzelöl und Kaffeeöl.

n-Hexylsäure, Capronsäure, $C_5H_{11} \cdot COOH$, im Wurmfarnöl (?), Öl von *Juniperus phoenicea,* Himalaya-Cedernöl, Lemongrasöl, Palmarosaöl, Campheröl, Lorbeerblätteröl (?), Apfelöl, Kakaoöl, Öl von *Amomis jamaicensis,* Bärenklauöl, Pastinacöl, im Holz von *Goupia tomentosa*[1]), Lavendelöl, Öl von *Monarda fistulosa* und Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia.*

n-Heptylsäure, Önanthsäure, $C_6H_{13} \cdot COOH$, im Himalaya-Cedernöl, Calmuskrautöl, Hopfenöl, Öl von *Persea pubescens* und *Artemisia frigida.*

---

[1]) Siehe Anmerkung auf Seite 627.

n-Octylsäure, Caprylsäure, $C_7H_{15} \cdot COOH$, im Wurmfarnöl (?), Öl von *Cupressus torulosa, Cryptomeria japonica, Andropogon ivarancusa, Cympobogon javanensis, C. sennaarensis* (?), Hopfenöl, Muskatnußöl, Campheröl, Apfelöl, süßen Pomeranzenschalenöl, Öl von *Murraya exotica* var. *ovatifolia* (?), Kakaoöl, amerikanischen Poleiöl, Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia*, Öl von *Artemisia herba-alba* und *A. frigida* (?).

n-Nonylsäure, Pelargonsäure, $C_8H_{17} \cdot COOH$, im Wurmfarn- und Hopfenöl.

n-Decylsäure, Caprinsäure, $C_9H_{19} \cdot COOH$, Nadeln vom Smp. 31°, im Öl von *Chamaecyparis Lawsoniana, Andropogon ivarancusa, Cymbopogon sennaarensis* (?), Lemongrasöl, Hopfenöl, Kobuschiöl, Öl von *Fagara xanthoxyloides*, Kakaoöl, Bärenklauöl, amerikanischen Poleiöl, Kamillenöl und Öl von *Artemisia herba-alba*.

n-Undecylsäure, $C_{10}H_{21} \cdot COOH$, Schuppen vom Smp. 28,5°, im Öl von *Artemisia frigida*.

n-Duodecylsäure, Laurinsäure, $C_{11}H_{23} \cdot COOH$, Nadeln vom Smp. 43,6°, im Öl von *Cupressus torulosa*, Campheröl, Lorbeerbeerenöl, Pichurimbohnenöl, Öl von *Psoralea bituminosa* (?), im Holz von *Goupia tomentosa*[1]) und im Bärenklauöl.

n-Tetradecylsäure, Myristinsäure, $C_{13}H_{27} \cdot COOH$, Kristallblättchen vom Smp. 53,8°, im Muskatnußöl, Öl von *Blumea balsamifera* (?) und im Iriswurzelöl.

n-Hexadecylsäure, Palmitinsäure, $C_{15}H_{31} \cdot COOH$, Kristallschuppen vom Smp. 62°, im Vetiveröl, Öl von *Andropogon ivarancusa, Cymbopogon sennaarensis*, Gagelöl, kanadischen Schlangenwurzelöl, Öl von *Ficaria ranunculoides*, japanischen Sternanisöl, Öl der Samen von *Monodora grandiflora*, Öl von *Cinnamomum glanduliferum*, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum, Murraya Koenigii, M. exotica* var. *ovatifolia, Xanthoxylum piperitum*, Myrrhenöl, Cascarillöl, Moschuskörneröl, Pimentöl, Selleriesamenöl, Petersiliensamenöl, Meisterwurzöl, Möhrenöl, Öl von *Micromeria Chamissonis*, Öl aus den Stengeln und Blättern von *Tagetes patula*, Eberwurzöl, Arnikablütenöl, Wermutöl, Öl von *Blumea balsamifera* (?) und *Chrysanthemum cinerariaefolium* (?).

---

[1]) Siehe Anm. auf S. 627.

n-Octodecylsäure, Stearinsäure, $C_{17}H_{35} \cdot COOH$, Blättchen vom Smp. 69,2°, im Himalaya-Cedernöl und Cascarillöl.

Ungesättigte Säuren sind nur selten beobachtet worden. Es kommen vor:

Methacrylsäure, $CH_2 : C(CH_3) \cdot COOH$, lange Prismen vom Smp. 15 bis 16°, Sdp. 160,5°, wahrscheinlich im Römisch Kamillenöl.

Angelicasäure, $CH_3 \cdot CH : C(CH)_3 \cdot COOH$, Smp. 45 bis 45,5°, Sdp. 185°, im Destillationswasser des Angelicawurzelöls und im Römisch Kamillenöl.

Tiglinsäure, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$, Smp. 64,5°, Sdp. 198,5°, im Geraniumöl.

Isopropylidenessigsäure, β-β-Dimethylacrylsäure $(CH_3)_2 C : CH \cdot COOH$, im Meisterwurzöl.

Citronellsäure, $C_9H_{17} \cdot COOH$, im Java-Citronellöl, Aburachanöl (?) und Öl von *Barosma pulchellum;* d-Citronellsäure im Öl von *Pelargonium graveolens,* i-Citronellsäure im Campheröl.

Ölsäure, $C_8H_{17} \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, Nadeln vom Smp. 14°, Sdp. 223° (10 mm), im Irisöl und Kobuschiöl.

Von Oxysäuren sind nachgewiesen worden:

Oxymyristinsäure, $C_{14}H_{28}O_3$, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 51°, im Sabadillsamenöl und Angelicasamenöl.

Oxypentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_3$, Nädelchen vom Smp. 84°, im Angelicawurzelöl und vielleicht im japanischen Angelicaöl.

Nur ein einziges Mal hat man eine zweibasische Säure als natürlichen Bestandteil eines ätherischen Öls gefunden, nämlich

Bernsteinsäure, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, im Holz von *Goupia tomentosa.*

Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, ist eine hydriert-cyclische Säure, Smp. 157°, $[\alpha]_D$ —70° 24′ (in 25 %iger Lösung); sie kommt im Sandelholzöl vor.

Von aromatischen Säuren sind zu nennen:

Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$, glänzende Blättchen vom Smp. 121,4°, Sdp. 249° bei 760 mm, ist im Vetiveröl, Tuberosen-

blütenöl, Hyazinthenöl, Champacaöl, Ylang-Ylangöl, Zimtblätteröl, Öl von *Ocotea pretiosa,* Cassiaöl, Wildkirschenrindenöl, Öl von *Daviesia latifolia,* Neroliöl, Tolubalsamöl und Nelkenöl gefunden worden.

Phenylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, dünne Blättchen vom Smp. 76,5°, Sdp. 265,5°, kommt im Neroliöl und japanischen Pfefferminzöl vor.

Zimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$, Smp. 133°, Sdp. 300°, findet sich im Öl von *Alpinia galanga, A. nutans* (?), Kaempferiaöl, Xanthorrhoeaharzöl, Storaxöl, amerikanischen Storaxöl, Cassiaöl, Perubalsamöl, Wartaraöl und Öl von *Melaleuca bracteata.* Allozimtsäure ist im Öl von *Alpinia malaccensis* nachgewiesen worden.

Salicylsäure, $HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, Smp. 155 bis 157°, ist als Methylester außerordentlich verbreitet (s. S. 634), ist aber außerdem noch im Spicewoodoil, Calycanthusöl (?), Ylang-Ylangöl, Cassiaöl, Öl von *Pittosporum undulatum,* Goldlackblütenöl, im amerikanischen Poleiöl, Öl von *Collinsonia anisata, Solidago nemoralis,* Wermutöl und Schafgarbenöl nachgewiesen worden.

Anissäure, p-Methoxybenzoesäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, Smp. 184°, findet sich in der Tahiti-Vanille und ist in allen Ölen anzutreffen, die, wie Anisöl, viel Anethol enthalten, aus dem sie durch Oxydation entsteht.

Veratrumsäure, $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COOH + H_2O$, Smp. 179,5 bis 181°, ist im Sabadillsamenöl gefunden worden.

Methyläthercumarsäure, Methyl-p-cumarsäure, p-Methoxyzimtsäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$, kommt als Äthylester im Kaempferiaöl vor.

Piperonylsäure, $C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \cdot COOH$, ist im Campheröl enthalten, **Sedanonsäure,** o-Valeryl-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure, $C_{12}H_{18}O_3$, im Wurzelöl von *Cnidium officinale,* **Trimethylgallussäure,** $C_{10}H_{12}O_5$, im Öl von *Boronia pinnata* und **Ambrettolsäure,** Hexadecen-7-ol-16-säure-(1), $C_{16}H_{30}O_3$, im Moschuskörneröl.

Ester.

Ester finden sich in fast allen ätherischen Ölen, für deren Geruch sie oft von wesentlicher Bedeutung sind; auch in der Parfümerie spielen sie wegen ihres meist angenehmen Aromas eine große Rolle. Als Beispiele besonders esterreicher Öle seien Bergamottöl, Lavendelöl, Geraniumöl, sibirisches Fichtennadelöl und Römisch Kamillenöl genannt; vereinzelt bestehen die Öle auch fast nur aus Estern, wie z. B. die unter dem Namen Wintergrünöl bekannten Destillate von *Gaultheria procumbens* und *Betula lenta,* die etwa 99 % Methylsalicylat enthalten. Der Nachweis der Ester ist mit Ausnahme derjenigen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und sich deshalb ohne Schwierigkeit isolieren lassen, nicht immer leicht. Charakteristische Derivate, wie sie für Alkohole, Ketone und Kohlenwasserstoffe bekannt sind, gibt es hier nur ausnahmsweise, so daß man auf die fraktionierte Destillation und Charakterisierung der Verseifungsprodukte angewiesen ist. Dazu kommt, daß die Siedetemperaturen von verschieden zusammengesetzten Estern oft sehr nahe beieinanderliegen, so daß eine Trennung durch Fraktionieren nicht möglich ist. Eine weitere Schwierigkeit ist die, daß sich viele Ester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzen, einige sogar schon bei vermindertem Druck.

Synthetisch sind sie fast immer leicht zugänglich. Eine sehr gebräuchliche Methode besteht darin, daß man in die eventuell mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnte Mischung der Komponenten trocknen Chlorwasserstoff einleitet. In vielen Fällen ist dieses Verfahren aber wegen der Empfindlichkeit mancher Säuren und Alkohole gegen Chlorwasserstoff nicht anwendbar. Man kann dann dadurch zum Ziel kommen, daß man Jodalkyl auf das Silbersalz der Säure einwirken läßt, oder daß man von den Alkoholaten ausgeht und diese mit den Anhydriden oder Chloriden der Säuren umsetzt. Oft genügt auch schon einfaches Kochen des Alkohols mit dem Säureanhydrid; so kann man beispielsweise viele Alkohole quantitativ in die Acetate überführen, indem man sie mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat kocht.

Methylbenzoat.

$C_8H_8O_2$. Mol.-Gew. 136.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$.

Der auch unter dem Namen Niobeöl bekannte Benzoesäuremethylester kommt im Ylang-Ylangöl und Cotorindenöl vor und vielleicht auch im Nelkenöl und im Tuberosenblütenöl. Er bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von kräftigem, angenehmem Geruch. Sdp. 199,2° (746,4 mm); $d_{0°}$ 1,1026[1]; $d_{15°}^{15°}$ 1,0942[2].

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden folgende Konstanten beobachtet: $d_{15°}$ 1,0935 bis 1,0955, $n_{D20°}$ 1,515 bis 1,518, löslich in 4 Vol. 60- und in 1,5 Vol. 70%igen Alkohols.

Charakteristisch für Benzoesäuremethylester ist, daß er mit Phosphorsäure eine kristallinische Verbindung bildet[3]; die Benzoate der homologen Alkohole zeigen diese Eigenschaft nicht.

Methylbenzoat wird als Ersatz für Nelkenöl in der Mikroskopie[4] empfohlen.

Methylcinnamat.

$C_{10}H_{10}O_2$. Mol.-Gew. 162.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$.

Methylcinnamat oder Zimtsäuremethylester ist im Öl der Wurzeln von *Alpinia galanga*, im Öl der Wurzeln und der Blätter von *Alpinia malaccensis*, im Wartarasamenöl und im Öl von *Ocimum canum* gefunden worden.

Zimtsäuremethylester bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz von eigentümlichem, intensivem Geruch. Seine Eigenschaften sind: Smp. 33,4°, Sdp. 263°[5]. — Smp. 36°, Sdp. 259,6°, $d_{0°}^{36°}$ 1,0415[6].

Schimmel & Co.[7] beobachteten an Zimtsäuremethylester aus Wartaraöl: Smp. 36° und Sdp. 256° (745 mm), und an technischen Präparaten eigener Fabrikation: Smp. 34 bis 36°,

---

[1] Kopp, Liebigs Annalen **94** (1855), 307, 309.
[2] Perkin, Journ. chem. Soc. **69** (1896), 1174.
[3] Raikow, Chem. Ztg. **24** (1900), 368.
[4] P. Mayer, Zeitschr. f. wissensch. Mikrosk. u. mikrosk. Technik **33** (1916), 1.
[5] Anschütz u. Kinnicutt, Berl. Berichte **11** (1878), 1220.
[6] Weger, Liebigs Annalen **221** (1883), 74.
[7] Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 62.

$d_{15^\circ}^{40^\circ}$ 1,066 bis 1,069, $d_{15^\circ}^{35^\circ}$ 1,070 bis 1,073, n_{D35° 1,565 bis 1,569, n_{D40° 1,563 bis 1,566.

Zimtsäuremethylester löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ebenso in Olivenöl und in Paraffinöl; von 70%igem Alkohol sind 2 bis 4 Vol. bei einer Temperatur von 30 bis 40° zur Lösung erforderlich. Bei 20° löst es sich in etwa 7 Vol.

Methylsalicylat.

$C_8H_8O_3$. Mol.-Gew. 152.

$OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$.

Methylsalicylat (Salicylsäuremethylester, künstliches Wintergrünöl) gehört zu den wichtigsten Riechstoffen und ist wegen seiner antiseptischen Eigenschaften sehr geschätzt. Es ist seit langer Zeit bekannt und, wie sich im Laufe der Jahre herausgestellt hat, im Pflanzenreich außerordentlich verbreitet. Auch ist sein Vorkommen nicht auf einen bestimmten Pflanzenteil beschränkt, vielmehr findet es sich bald hier, bald dort in den Pflanzen von der Wurzel bis zur Blüte. Es bildet den Hauptbestandteil des Gaultheria- und Birkenrindenöls und ist außerdem nachgewiesen im Tuberosenblütenöl (aus Pomade), im amerikanischen Wurmsamenöl, im Öl von *Calycanthus occidentalis,* im Ylang-Ylangöl, im Öl von *Paliuris australis,* im römischen und französischen Cassieblütenöl, im Rautenöl, Teeöl, Nelkenöl, im Öl von *Viola tricolor,* der Wurzel von *Viola odorata* (?), sowie in den folgenden Pflanzen[1]): *Podocarpus chinensis, P. Nageia, Gnetum gnemon β ovalifolium, Castanopsis javanica, C. j.* var., *C. Tungurrut, C.* spec., *Quercus* spec. div., *Q. bancana, Q. glandulifera, Q. Junghuhnii, Q. pseudomoluccana, Q. spicata, Q. Teysmannii, Cecropia Schiedeana, Cinocephalus ovatus, C. suaveolens, C.* spec., *Urostygma acamptophyllum, Ficus elastica, F. Benjamina, F. B.* var. *crassinerve, F. annulata, F. geniculata, F. pilosa, F. p.* var. *chrysocannia, F. retusa* var. *nitida, F. xylophylla, Sloetia sideroxylon, Streblus mauritianus, Gironniera subaequalis,*

---

[1]) Vgl. hierzu: van Romburgh, Verslag van 's lands plantentuin te Buitenzorg **1897**, 37; **1898**, 29; **1899**, 49; **1901**, 58; Kremers u. James, Pharm. Review **16** (1898), 100; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 58; Tailleur, Compt. rend. **132** (1901), 1235.

Myristica intermedia, Unona discolor, Uvaria ovalifolia, U. sphaerocarpa, Mithridatea tanburissa, Cinnamomum iners, Nectandra angustifolia, Lindera benzoin, Parinarium spec., *Photinia serrata, Rubus sundaicus, Spiraea ulmaria, Connarus* spec., *Acacia intsia, A. pluricapitata, A. sarmentosa, A. tenerrima, A. mimosoides, Albizzia rufa, Bauhinia sumatrana, B. pyrrhaneura, Dalbergia Jaherrii, Guilandina Bonduc, Papilionaiea mont Salak, Phanera Junghuhniana, Spatholobus ferrugineus, Caesalpinia bonducella, Mucuna gigantea, Erythroxylon coca, E. bolivianum, Canarium* spec., *Garuga* spec., *Cipadessa subscandens, Polygala senega, P. s.* var. *latifolia, P. Baldwini, P. variabilis, P. javana, P. oleifera, P. serpyllacea, P. calcarea, P. vulgaris, Epirixanthes elongata, E. cylindrica, Adenocrepis javanica, Antidesma diandrum, Agyneia multiflora, A.* spec., *Baccaurea* spec., *Cyclostemon macrophyllus, Bridelia tomentosa, B. amoena, B. glauca, B. ovata, B. zeylanica, Croton ochrescens, Daphniphyllum glaucescens, Mappa longestipulata, Mecostylis acalyphoides, Melanthesa racemosa, M. rhamnoides, M. virgata, Phyllanthus littoralis, Rottlera glaberrima, R. piliuscula, R. dispar, Elateriospermum Tokbrai, Cluytia oblongifolia, Leiocarpus arboreus, L.* spec., *Pierardia dulcis, P.* spec. div., *Phyllanthus zeylanicus, Sphenodesme Wallichiana, Trewia* spec., *Mangifera* spec., *Semecarpus* spec., *Turpinia sphaerocarpa, T.* spec., *Capura alata, Salacia polyantha, Colubrina nepalensis, Ventiloga oblongifolia, Zizyphus* spec., *Leea aculeata, Vitis coffeocarpa, V. Linnaei, Harpullia imbricata, H.* spec., *Meliosma pendula, Mischocarpus fuscescens, Elaeocarpus resinosus, Wormia triquetra, Thea chinensis, T. cochinchinensis, Calpandria lanceolata, Hydnocarpus Wightiana, H. alpina, H. venenata, Scolopia Roxburghii, Taraktogenos Blumei, Alsodeia cymulosa, Viola tricolor, Homalium tomentosum, H. javanicum, Carallia symmetria, Memecylon* spec. *Nania vera, Barringtonia rubra, B. spicata, B.* spec. div., *Monotropa hypopitys, Gaultheria fragrantissima, G. leucocarpa, Ardisia humilis, A. lurida, A. fuliginosa, A. macrophylla, A. purpurea, A. reclinata, A. sanguinolenta, A. speciosa, Sideroxylon obovatum, Diospyros aurea, D. cauliflora, D. acuminata, D. Gardneri, Symplocos* spec. div., *S. fasciculata, Chionanthus elliptica, C. latifolia, C. montana, C. ramiflora,*

C. spec., *Allamanda Hendersoni, Chilocarpus densiflorus, C. denudatus, Melodinus laevigatus, M. orientalis, Landolphia Watsonii, Alstonia angustifolia, A. Hoedti, A. macrophylla, A. villosa, A.* spec., *Hunteria corymbosa, Rauwolfia spectabilis, Cryptolepis laxiflora, Marsdenia tenacissima, Cordia asperrima, Callicarpa hexandra, C. pentandra, Vitex Loureirii, V. pubescens, Bignonia Chamberlaynii, B. exoleta, B. brasiliensa, B. velutina, Lagaropyxis gigantea, L. Lobbii, Millingtonia hortensis, Spathodea caudata, S. campanulata, S. falcata, S. stipulata, Stereospermum fimbriatum, S. suaveolens, Tecoma stans, T. mexicana, Hexacentris coccinea, Nyctocalos brunfelsiaeflorus, Thunbergia grandiflora, Canthium palembanicum, C.* spec., *Gardenia Fitzalani, G. Schoemannii, Nauclea* spec., *N. fagifolia, N. polycephala, Pavetta angustifolia, P. arborea, P. barbata, P. grandiflora, P. g.* var. *lutea, P. g.* var. *aurantiaca, P. littorea, P. longiflora, P. rosea, P. paludosa, P. longipes, P.* spec., *Petunga variabilis, P.* spec., *Psychotria celastroides, P. robusta, P. undata, Wendlandia* spec., *Anthocephalus cadamba, Coffea densiflora, C. lepidophloia, C. liberica, C. stenophylla, Griffithia acuminata, G. eucantha, Mussaenda frondosa, M. officinalis, M. rufinervia, Polyphragmon* spec., *Randia densiflora, R. dumetorum, R. uliginosa, Sarcocephalus subditus, Scyphostachys coffeoides, Viburnum sundaicum, Stifftia chrysantha* und *Vernonia arborea.*

Der Ester kommt gewöhnlich nicht fertig gebildet, sondern als Glucosid in den Pflanzen vor, so z. B. im *Monotropa hypopitys,* im Kraute von *Gaultheria procumbens* und in der Birkenrinde als Gaultherin, aus dem er erst durch fermentative Spaltung freigemacht wird. Das geht u. a. daraus hervor, daß bei diesen Materialien die Ausbeuten an Methylsalicylat ganz bedeutend steigen, wenn man sie vorher mehrere Stunden mit Wasser durchfeuchtet stehen läßt. Bei vielen hierher gehörigen Pflanzen enthält das Destillat aus frischem Material überhaupt keinen Salicylsäuremethylester.

Künstlich erhält man den Ester durch Erhitzen von Methylalkohol und Salicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure. Von der Firma Schimmel & Co. wird das Produkt seit dem Jahre 1886 im Großen dargestellt und als künstliches Wintergrünöl in den Handel gebracht.

Methylsalicylat bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von starkem, eigentümlichem Geruch; über seine sonstigen Eigenschaften liegen folgende Beobachtungen vor: Sdp. 217° (730 mm)[1]; Sdp. 223,7° (korr.), d_{0° 1,1969, d_{16° 1,1819[2]; Smp. — 8,3°[3]; Sdp. 222,2° (korr.), d_{4° 1,1992, d_{15° 1,1890[4].

An technischen Präparaten eigener Fabrikation ermittelten Schimmel & Co.: d_{15° 1,188 bis 1,191, n_{D20° 1,535 bis 1,538, löslich in 6 bis 8 Vol. 70%igen Alkohols.

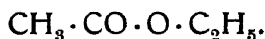
Methylsalicylat löst sich in mäßig konzentrierter Kalilauge zu leichtlöslichem Estersalz (Kaliummethylsalicylat) und kann aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unverändert wieder abgeschieden werden. Mit Natronlauge fällt schwerlösliches Natriummethylsalicylat aus. Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali werden beide Estersalze verseift, und nunmehr wird auf Säurezusatz Salicylsäure abgeschieden.

Charakteristisch für Salicylate ist die mit Eisenchlorid entstehende Violettfärbung.

Die Gelbfärbung, die der Salicylsäuremethylester bei Aufbewahrung im Tageslicht erleidet, ist vielleicht auf die Bildung von p-Chinoncarbonsäuremethylester zurückzuführen[5].

Äthylacetat.

$C_4H_8O_2$. Mol.-Gew. 88.

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$.

Das Vorkommen von Äthylacetat (Essigester) in ätherischen Ölen ist bisher noch nicht festgestellt worden. Es existiert nur eine Beobachtung von Göppert[6], wonach die Blumen von *Magnolia fuscata*, besonders die schon abgefallenen Blumenblätter, einen dem Äthylacetat täuschend ähnlichen Geruch entwickeln sollen. Dieses technisch und vor allem pharmazeutisch wichtige Produkt ist daher für den Riechstoffchemiker nur von untergeordneter Bedeutung und soll aus diesem Grunde hier nur kurz beschrieben

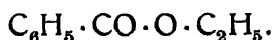
---

[1] Schreiner, Liebigs Annalen **197** (1879), 17.
[2] Kopp, ebenda **94** (1855), 301, 302.
[3] v. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. **22** (1897), 233.
[4] Perkin, Journ. chem. Soc. **69** (1896), 1187.
[5] Gibbs, Williams u. Pratt, Philippine Journ. of Sc. **7** (1912), A. 79.
[6] Liebigs Annalen **111** (1859), 127.

werden: Essigester ist eine klare, neutrale Flüssigkeit von erfrischendem Geruch. Er siedet bei etwa 76° und hat bei 15° ein spez. Gewicht von 0,90 bis 0,91. Er ist mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis klar mischbar und seinerseits ein gutes Lösungsmittel für viele Substanzen. 18 Teile Wasser lösen 1 Teil Essigester und anderseits 28 Teile Essigester 1 Teil Wasser.

Äthylbenzoat.

$C_9H_{10}O_2$. Mol.-Gew. 150.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$.

Ein Vorkommen des Benzoesäureäthylesters in der Natur hat man bisher nicht beobachtet. Der Geruch ist ähnlich dem des Methylesters, nur etwas milder. Die Konstanten sind: Sdp. 211,2° (729 mm), $d_{16°}$ 1,0502[1]; Sdp. 212,9° (745,5 mm)[2].

An eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten beobachteten Schimmel & Co.: $d_{15°}$ 1,0515 bis 1,0536, $n_{D20°}$ 1,50501 bis 1,50790, löslich in 7,5 Vol. 60- und 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Äthylsalicylat.

$C_9H_{10}O_3$. Mol.-Gew. 166.

$OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$.

Salicylsäureäthylester bietet nur insofern Interesse, als er in der Parfümerie Verwendung findet; in ätherischen Ölen hat man ihn noch nicht angetroffen. Er ist eine farblose, etwas schwächer als Wintergrünöl riechende Flüssigkeit, für die Perkin[3]) folgende Eigenschaften angibt: Sdp. 233,5 bis 234,0° (korr.), $d_{15°}$ 1,1372. Schimmel & Co. fanden: Sdp. 234 bis 235° (743 mm), 91° (5 mm), $d_{15°}$ 1,1352, $n_{D20°}$ 1,52338, $d_{15°}$ 1,1345 bis 1,1363, $n_{D20°}$ 1,52129 bis 1,52381, löslich in 4 Vol. 80 %igen Alkohols.

Durch starkes Abkühlen kann er zum Erstarren gebracht werden und schmilzt wieder bei + 1,3°[4].

---

[1]) Linnemann, Liebigs Annalen 160 (1871), 208.

[2]) Kopp, ebenda 94 (1855), 309.

[3]) Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1176.

[4]) v. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 19 (1896), 158.

Äthylcinnamat.

$C_{11}H_{12}O_2$. Mol.-Gew. 176.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$.

Der Zimtsäureäthylester gehört zu den selteneren Bestandteilen ätherischer Öle, sein Vorkommen ist auf Kaempferiaöl, Storaxöl und Sannaöl von *Hedychium spicatum* beschränkt. Synthetisch erhält man ihn durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung von Zimtsäure. Er bildet eine angenehm riechende, optisch inaktive, bei niederer Temperatur erstarrende Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften: Smp. 12°[1]; Sdp. 271°[2]; $d_{0°}$ 1,0656, $d_{20,2°}$ 1,0498[3]. — Sdp. 195,5° (103 mm), $d_{15°}$ 1,0546[4].

Schimmel & Co. beobachteten an technischen Produkten: $d_{15°}$ 1,053 bis 1,055, $n_{D20°}$ 1,559 bis 1,561, löslich in 4 bis 7 Vol. 70 %igen Alkohols.

Amylsalicylat.

$C_{12}H_{16}O_3$. Mol.-Gew. 208.

$OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_{11}$.

Der auch unter dem Namen Orchidée, Trèfle oder Trefol bekannte Salicylsäureisoamylester ist zwar kein Bestandteil ätherischer Öle, findet aber in der Parfümerie vielfach Verwendung und soll deswegen auch hier erwähnt werden. Er bildet eine farblose bis gelbliche Flüssigkeit, deren stark aromatischer Geruch an den des Klees und mancher Orchideen erinnert.

An selbst hergestellten Präparaten ermittelten Schimmel & Co.: Sdp. 276 bis 277° (743 mm), 151 bis 152° (15 mm), $d_{15°}$ 1,049 bis 1,056, α_D schwach rechts, bis +2°50′, $n_{D20°}$ 1,505 bis 1,508, löslich in etwa 3 Vol. 90 %igen Alkohols.

Der Ester ist nicht ganz leicht verseifbar; um ihn quantitativ zu spalten, muß man ihn mit einem gehörigen Überschuß an

---

[1]) Wegener, Privatmitteilung von Friedländer, Liebigs Annalen **221** (1883), 75.

[2]) Anschütz u. Kinnicutt, Berl. Berichte **11** (1878), 1220.

[3]) Kopp, Liebigs Annalen **95** (1855), 320.

[4]) Perkin, Journ. chem. Soc. **69** (1896), 1228.

Alkali 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzen, was übrigens auch bei den andern Salicylsäureestern empfehlenswert ist.

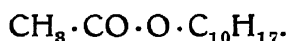
Außer als Riechstoff benutzt man Amylsalicylat auch als Fixierungsmittel für feinere Gerüche. Auch therapeutisch ist es mit Erfolg bei rheumatischen Affektionen verwendet worden[1]).

Von den Amylestern der niederen Fettsäuren kommen vor: das Formiat im Apfelöl, das Acetat im Bananen-, Apfel-, Kakao- und Angophoraöl, das Propionat und Butyrat im Kakaoöl, das Capronat und Caprylat im Apfelöl.

n-Butylbutyrat ist in einigen Eucalyptusölen, z. B. in dem von *E. Perriniana* enthalten.

Linalylacetat.

$C_{12}H_{20}O_2$. Mol.-Gew. 196.

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$.

Linalylacetat, der wertvollste und charakteristische Bestandteil des Bergamottöls und Lavendelöls, ist auch sonst in ätherischen Ölen ziemlich verbreitet. Außer in den beiden genannten Ölen hat man es bisher gefunden im kanadischen Schlangenwurzelöl (?), Öl von *Calycanthus occidentalis,* Ylang-Ylangöl (?), Sassafrasblätteröl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium,* Pfirsichöl, Öl von *Skimmia laureola,* Petitgrainöl, Citronenöl, Neroliöl, italienischen Limettöl, Ammoniacgummiöl (?), Öl von *Amomis jamaicensis,* Jasminöl, Muskateller Salbeiöl (?), Öl aus den Blättern von *Mentha citrata, M. aquatica, Thymus mastichina,* Gardeniaöl und Esdragonöl (?).

Wegen der leichten Veränderlichkeit und Zersetzlichkeit sowohl des Linalools als auch des Linalylacetats ist die künstliche Darstellung des Esters nicht ganz leicht und gelingt z. B. nur sehr unvollkommen auf dem gewöhnlichen Wege der Acetylierung, da sich das Linalool hierbei teils zersetzt, teils in Terpineol, Geraniol und Nerol umlagert. Ein reines Linalylacetat erhält man nach Tiemann[2]) durch Umsetzung von Linaloolnatrium mit Essigsäureanhydrid.

---

[1]) Nach Pharm. Zentralh. 43 (1902), 637.

[2]) Berl. Berichte 31 (1898), 839.

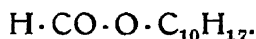
Linalylacetat ist eine farblose, angenehm nach Bergamottöl riechende Flüssigkeit, deren optische Drehung je nach der des angewandten Linalools rechts oder links ist. Hesse und Zeitschel[1]) fanden bei einem nach der Tiemannschen Methode dargestellten Linalylacetat: Sdp. 96,5 bis 97° (10 mm), 115 bis 116° (25 mm), etwa 220° unter Zersetzung (762 mm), $d_{15°}$ 0,913, $[\alpha]_D$ — 6°35′, Estergehalt 97,6 %.

An technischen Präparaten wurde festgestellt: $d_{15°}$ 0,900 bis 0,912, α_D je nach Drehung des angewandten Linalools links oder rechts, $n_{D20°}$ 1,451 bis 1,457, Estergehalt bis zu 100 %, löslich in 3 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Linalylbutyrat ist ein Bestandteil des Lavendelöls.

Geranylformiat.

$C_{11}H_{18}O_2$. Mol.-Gew. 182.

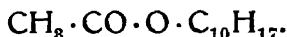
$H \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$.

Dieser — wahrscheinlich im Geraniumöl enthaltene — Ester bildet sich schon bei längerem Stehen einer Auflösung von Geraniol in kristallisierter Ameisensäure[2]), besser noch unter Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure[3]). Nach Tiemann (loc. cit.) siedet der Ester bei 113 bis 114° (15 mm), nach Bertram bei 104 bis 105° (10 bis 11 mm).

Schimmel & Co. fanden für Handelspräparate mit etwa 91 % Ester: $d_{15°}$ 0,924 bis 0,925, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,461 bis 1,465, löslich in 10 Teilen 70 %igen Alkohols und mehr.

Der Ester neigt, wie alle Formiate, sehr zur Zersetzung.

Geranylacetat.

$C_{12}H_{20}O_2$. Mol.-Gew. 196.

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$.

Ebenso wie Linalylacetat kommt auch Geranylacetat ziemlich häufig in ätherischen Ölen vor. Es bildet den Hauptbestandteil des Öles von *Darwinia fascicularis* und wurde außerdem

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 256.

[2]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 907, Anm.

[3]) Bertram, D.R.P. 80711.

gefunden im Öl von *Callitris glauca, C. robusta, C. verrucosa, C. calcarata, C. rhomboidea, C. Drummondii, C. arenosa* (?), *C. intratropica* (?), *C. tasmanica* (?), *Actinostrobus pyramidalis*, Ceylon-Citronellöl, Öl von *Cymbopogon coloratus*, Palmarosaöl, Lemongrasöl, Sassafrasblätteröl, Kuromojiöl, Geraniumöl (?), Petitgrainöl, Neroliöl, Öl von *Boronia pinnata*, Corianderöl, Öl von *Eucalyptus Staigeriana, E. Macarthuri, E. acaciaeformis, E. dextropinea, E. acervula, E. Muelleri, E. regnans, E. urnigera, Angophora Bakeri, Darwinia grandiflora, Stenocalyx pitanga, Leptospermum Liversidgei* und im Lavendelöl.

Künstlich erhält man Geranylacetat durch Erhitzen von Geraniol mit Acetanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat. Für ein so gewonnenes Produkt fanden Bertram und Gildemeister[1]): Sdp. 242 bis 245° unter Zersetzung (764 mm), 127,8 bis 129,2° (16 mm), $d_{15°}$ 0,9174, $n_{D15°}$ 1,4628.

An technischen Präparaten eigener Fabrikation ermittelten Schimmel & Co.: $d_{15°}$ 0,910 bis 0,918, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,460 bis 1,466, löslich in 5 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols.

Geranylacetat hat einen angenehmen, kräftigen Blumengeruch, der dem des Linalylacetats verwandt ist.

Geranylbutyrat ist enthalten im Öl von *Boronia pinnata* und *Darwinia grandiflora* (?), Geranylvalerianat im Öl von *Angophora Bakeri*.

Citronellylformiat.

$C_{11}H_{20}O_2$. Mol.-Gew. 184.

$HCO \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$.

Der Ameisensäureester des Citronellols ist noch nicht in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Er bildet sich leicht beim Kochen von Citronellol mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure[2]) oder auch schon bei mehrtägigem Stehenlassen einer Lösung von Citronellol in wasserfreier Ameisensäure[3]).

Er ist eine leicht zersetzliche Verbindung, die nach Tiemann u. Schmidt (loc. cit.) bei 97 bis 100° (10 mm) siedet.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 189.

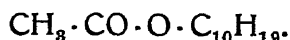
[2]) Walbaum u. Stephan, Berl. Berichte 33 (1900), 2307.

[3]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 907.

An einem technischen Produkt mit 93,2 % Ester ermittelten Schimmel & Co.: $d_{15°}$ 0,9105, α_D — 1° 9′, $n_{D20°}$ 1,45111, löslich in 12,5 Vol. 70- und in 2,5 Vol. 80 %igen Alkohols.

Citronellylacetat.

$C_{12}H_{22}O_2$. Mol.-Gew. 198.

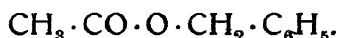
$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$.

Citronellylacetat ist ein Bestandteil des Ceylon-Citronellöls, sowie vielleicht des Geraniumöls und Ammoniakgummiöls, doch ist das noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Künstlich ist es leicht durch Behandeln von Citronellol mit Acetanhydrid zu erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit angenehmem, schwach an Bergamottöl erinnerndem Geruch; es siedet unter 15 mm Druck nach Naschold[1]) bei 121,5°; Tiemann und Schmidt[2]) geben folgende Eigenschaften an: Sdp. 119 bis 121° (15 mm), $d_{17,5°}$ 0,8928, $[\alpha]_{D17,5°}$ + 2,37°, $n_{D17,5°}$ 1,4456.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde gefunden: $d_{15°}$ 0,895 bis 0,901, α_D — 1° 15′ bis + 2° 18′, $n_{D20°}$ 1,44287 bis 1,44891, Estergehalt 97 bis 100 %, löslich in 6 Vol. 70 %igen Alkohols.

Citronellylbutyrat ist im Ceylon-Citronellöl enthalten.

Benzylacetat.

$C_9H_{10}O_2$. Mol.-Gew. 150.

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Benzylacetat ist ein Hauptbestandteil des Jasminblüten- und Gardeniaöls. Auch ist es im Ylang-Ylang-, im Hyazinthen- und im Shuei-Blütenöl von *Jasminum odoratissimum* enthalten.

Künstlich kann der Ester auf verschiedene Weise gewonnen werden. Die einfachste Methode ist die Veresterung von Benzylalkohol mit Essigsäureanhydrid oder die Behandlung von Benzylalkohol mit Essigsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure[3]).

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Terpenverbindungen. Inaug.-Dissert. Göttingen 1896. S. 49.

[2]) Berl. Berichte 29 (1896), 907.

[3]) Cannizzaro, Liebigs Annalen 88 (1853), 130.

Nach Seelig[1]) kocht man eine Mischung von Benzylchlorid, Eisessig und geschmolzenem Kalium- oder Natriumacetat 29 bis 30 Stunden am Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr zur Abhaltung von Feuchtigkeit versehen ist. Tiemann[2]) geht von Benzaldehyd aus, den er etwa 12 Stunden mit Zinkstaub und Eisessig am Rückflußkühler im Sieden erhält.

Benzylacetat ist eine farblose, erfrischend nach Jasmin riechende Flüssigkeit, die nach Hesse und Müller[3]) zwischen 215 und 216° siedet und die Dichte von 1,060 bei 15° hat.

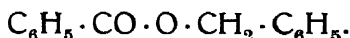
An technischen Produkten ermittelten Schimmel & Co. folgende Konstanten: Sdp. 215° (760 mm), 95° (10 mm), 69° (4 mm); $d_{15°}$ 1,060 bis 1,062; $n_{D20°}$ 1,501 bis 1,504; Estergehalt 98 bis 100 %; löslich in 2 Vol. 70 %igem, 5 bis 6 Vol. 60 %igem, 20 Vol. 50 %igem, 70 Vol. 40 %igem, 120 Vol. 35 %igem und 200 Vol. 30 %igem Alkohol.

Der durch Verseifung bestimmte Gehalt an Benzylacetat ist das hauptsächliche Kriterium für die Güte eines Präparats. Da bei der Herstellung Benzylchlorid verwendet werden kann, so muß auf Abwesenheit von gechlorten Produkten geprüft werden.

Weil Benzylacetat auch in verdünntem Alkohol leicht löslich ist, ist es besonders geeignet für die Herstellung von Parfümerien mit niedrigem Alkoholgehalt.

Benzylbenzoat.

$C_{14}H_{12}O_2$. Mol.-Gew. 212.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Ein wesentlicher Bestandteil des Cinnameins oder Perubalsamöls ist der Benzoesäurebenzylester, der im übrigen nur noch im Tuberosenöl, Ylang-Ylangöl und Tolubalsamöl vorkommt.

Um den Ester darzustellen, löst man nach Claisen[4]) $1\frac{1}{2}$ g Natrium in der zur Lösung eben ausreichenden Menge Benzylalkohol, gibt 200 g Benzaldehyd zu und erhitzt einige Tage im

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 39 (1889), 162.

2) Berl. Berichte 19 (1886), 355.

3) Ebenda 32 (1899), 744.

4) Ebenda 20 (1887), 649.

Wasserbade. Man säuert mit Eisessig an, fällt mit Wasser aus und destilliert. Wichtig ist hierbei, daß man ganz trockenen und frisch destillierten Benzylalkohol und Benzaldehyd verwendet[1]).

Benzylbenzoat bildet eine farblose, mit Wasserdampf schwer flüchtige, etwas dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch; bei niedriger Temperatur erstarrt es zu weißen, derben Kristallen, die bei etwa 20° wieder schmelzen. Claisen[2]) gibt als Eigenschaften an: Smp. 21°, Sdp. 323 bis 324°, $d_{19°}$ 1,1224 (flüssig).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet: Smp. 19 bis 20°, Sdp. 156° (4,5 mm), $d_{15°}$ 1,121 bis 1,125, $n_{D20°}$ 1,568 bis 1,570, löslich in 10 bis 12 Vol. 80- und in 1,5 bis 2 Vol. 90%igen Alkohols.

Benzylbenzoat findet in der Parfümerie ausgedehnte Verwendung als Fixierungs- und Lösungsmittel für andere, flüchtigere Gerüche; u. a. benutzt man es zur Herstellung konzentrierter Lösungen von künstlichem Moschus.

Benzylcinnamat.

$C_{16}H_{14}O_2$. Mol.-Gew. 238.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Der Zimtsäurebenzylester ist im Storaxöl, Tolubalsam und Perubalsam nachgewiesen worden. Künstlich erhält man ihn nach Grimaux[3]) beim Kochen von Natriumcinnamat, Alkohol und Benzylchlorid am Rückflußkühler. Er bildet weiße, glänzende, aromatisch riechende Kristalle, die bei 39° schmelzen und sich bei etwa 350° zersetzen[4]). Er bleibt unter Umständen auch bei einer Temperatur von 0° stundenlang flüssig; beim Erstarren geht der Ester in eine strahlige Masse von wachsartigem Aussehen über.

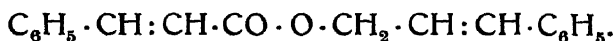
Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem 99,6% Ester enthaltenden Präparate beobachtet: $d_{15°}^{25°}$ 1,1066 (überschmolzen), Smp. 36°, Erstp. 34,5°, Sdp. 195 bis 196° (5 mm), löslich bei etwa 30° in 4 bis 6,5 Vol. und bei etwa 20° in 8 bis 11 Vol. 90%igen Alkohols.

---

[1]) Berkeley, Journ. chem. Soc. 109 (1916), 522.
[2]) Loc. cit. 647.
[3]) Compt. rend. 67 (1868), 1049.
[4]) Grimaux, ebenda 1051.

Cinnamylcinnamat.

$C_{18}H_{16}O_2$. Mol.-Gew. 264.

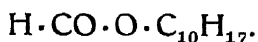
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

Der unter dem Namen Styracin bekannte Zimtsäurezimtester, $C_{18}H_{16}O_2$, findet sich besonders im Storax und ist außerdem im Hyazinthenöl (?), Xanthorrhoeaharz, Perubalsam, Hondurasbalsam und im Öl von *Melalèuca bracteata* (?) enthalten.

Im reinen Zustande bildet er blendend weiße Kristallbüschel, die bei 44° schmelzen[1]), in Wasser unlöslich und in Alkohol ziemlich schwer löslich sind; mit Wasserdampf ist der Ester nur schwer flüchtig.

Von Derivaten ist ein bei 151° schmelzendes Dibromid, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, zu erwähnen, das man nach Miller[2]) erhält, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Styracin so lange Brom zusetzt, bis sie nicht mehr entfärbt wird. Das nach 24 Stunden abgeschiedene weiße Pulver wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Terpinylformiat.

$C_{11}H_{18}O_2$. Mol.-Gew. 182.

$H \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$.

Terpinylformiat kommt vielleicht im Ceylon-Cardamomenöl vor, doch ist das noch nicht sicher festgestellt. Auf künstlichem Wege erhielt Lafont[3]) den Ester, indem er zwei Teile l-Terpentinöl während einiger Wochen mit einem Teil kristallisierter Ameisensäure stehen ließ. Das auf diese Weise entstandene Produkt hatte folgende Konstanten: Sdp. 135 bis 138° (40 mm), $d_{0°}$ 0,9986, $[\alpha]_D$ — 69,25°.

Ein von Schimmel & Co. durch Einwirkung von Ameisensäure auf die gleiche Menge d-Pinen unter Umrühren in der Kälte hergestelltes Präparat hatte die Eigenschaften: Sdp. 95 bis 99° (7 mm), $d_{15°}$ 0,9855, α_D + 54° 31', $n_{D20°}$ 1,46885, S. Z. 0, E. Z. 286,5 = 94,1 % Ester, löslich in 6 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

---

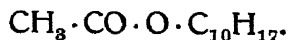
1) Miller, Liebigs Annalen 188 (1877), 202.

2) Ebenda 189 (1877), 344.

3) Compt. rend. 106 (1888), 140; Bull. Soc. chim. II. 49 (1888), 325.

Terpinylacetat.

$C_{12}H_{20}O_2$. Mol.-Gew. 196.

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$.

Das Acetat des Terpineols ist enthalten im Cypressenöl, Malabar-Cardamomenöl, Öl von *Boswellia serrata,* Cajeputöl, Öl von *Melaleuca trichostachya, M. gibbosa* (?), *M. pauciflora* und *Vitex trifolia;* vielleicht kommt es auch im sibirischen Fichtennadelöl und deutschen Kiefernadelöl sowie im Niaouliöl vor, doch fehlen hierüber noch zuverlässige Beobachtungen.

Künstlich stellten Bouchardat und Lafont[1]) Terpinylacetat dar durch 64-stündiges Erhitzen von Pinen mit Essigsäure. Nach Bertram[2]) beschleunigt die Gegenwart einer geringen Menge anorganischer Säure diese Reaktion außerordentlich. Auch aus Terpineol und Acetanhydrid läßt sich der Ester unter gewissen Bedingungen in guter Ausbeute erhalten.

Terpinylacetat ist eine farblose Flüssigkeit von süßlichem, an Bergamottöl erinnerndem Geruch. Es ist je nach der Herkunft bald rechts- bald linksdrehend oder auch inaktiv. Den Siedepunkt fanden Bouchardat und Lafont (loc. cit.) bei 10 mm zu 110 bis 115°, bei gewöhnlichem Druck zu 220°; im letzteren Falle trat teilweise Zersetzung ein. Lafont[3]) bestimmte an einem durch Erhitzen von 1 Vol. Citronenöl mit 1½ Vol. Eisessig erhaltenen Terpinylacetat: Sdp. 140° (40 mm), $d_{0°}$ 0,9828, $[\alpha]_D + 52° 30'$.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an technischen Präparaten mit einem Estergehalt von etwa 95 bis 98 % folgende Eigenschaften festgestellt: Sdp. 87 bis 88° (3 mm), 90 bis 91° (4 mm); Sdp. 90 bis 94° (5 mm), $d_{15°}$ 0,9544 bis 0,9656, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,464 bis 1,468, löslich in 4 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols. Terpinylacetat verseift sich ziemlich schwer; bei quantitativen Bestimmungen muß man einen großen Überschuß von Lauge (auf 1,5 ccm Öl 40 ccm Halbnormal-Kalilauge) anwenden und drei Stunden lang erhitzen, da sonst zu niedrige Werte erhalten werden. Fünfstündiges Erhitzen, wie es Reclaire[4]) vorschlägt, ist nicht notwendig[5]).

---

[1]) Annal. de Chim. et Phys. VI. 16 (1889), 244.
[2]) D. R. P. 67255.
[3]) Annal. de Chim. et Phys. VI. 15 (1888), 153.
[4]) Deutsche Parf.-Ztg. 12 (1926), 333.
[5]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

α-Terpinylbutyrat ist vielleicht im Öl von *Callitris gracilis* enthalten.

l-Terpinylnonylat ist ein Bestandteil des Nadelöls von *Abies pindrow*.

Bornylformiat.

$C_{11}H_{18}O_2$. Mol.-Gew. 182.

$H \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$.

Ameisensaures Borneol kommt im Baldrianöl und vielleicht auch im Edelschafgarbenöl vor. Es entsteht aus Borneol und Ameisensäure bei Gegenwart von etwas Mineralsäure[1]) und bildet eine farblose Flüssigkeit von kräftigem, angenehmem Geruch. Je nach der Drehung des angewandten Borneols ist der Ester rechts- oder linksdrehend. Von Konstanten finden sich in der Literatur angegeben:

für d-Bornylformiat: Sdp. 225 bis 230°[2]), 98 bis 99° (15 mm), $d_{15°}$ 1,017[3]). — Sdp. 90° (10 mm), $d_{15°}$ 1,013, $\alpha_D + 31°$, $n_{D15°}$ 1,47078[4]). — Sdp. 106 bis 108° (21 mm), 90° (10 bis 11 mm), $d_{0°}$ 1,027, $d_{22°}$ 1,009, $[\alpha]_D + 48°45'$[5]).

für l-Bornylformiat: Sdp. 106 bis 108° (21 mm), $d_{0°}$ 1,026, $d_{22°}$ 1,009, $[\alpha]_D - 48°56'$ (Béhal, loc. cit.). — Sdp. 97° (15 mm), $d_{4°}^{20°}$ 1,0058, $[\alpha]_D - 40,46°$[6]). — Sdp. 215°, $[\alpha]_D - 49°$ (4,55%ige Lösung in Alkohol)[7]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem technischen Produkt mit 98,8% Ester bestimmt: Sdp. 85 bis 86° (7 mm), $d_{15°}$ 1,0126, $\alpha_D - 47°32'$.

Bornylacetat.

$C_{12}H_{20}O_2$. Mol.-Gew. 196.

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$.

Dieser Ester bildet einen charakteristischen Bestandteil der meisten Coniferenöle, kommt aber außerdem auch noch in einigen anderen Ölen vor. Als d-Acetat findet er sich im Nadelöl von *Callitris glauca, C. robusta, C. verrucosa, C. gracilis, C. calcarata,*

---

[1]) Bertram, D. R. P. 80711.
[2]) Bruylants, Berl. Berichte **11** (1878), 455.
[3]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 7.
[4]) Dieselben, Arch. der Pharm. **231** (1893), 305.
[5]) Béhal, Annal. de Chim. et Phys. VII. **20** (1900), 421.
[6]) Tschugaeff, Berl. Berichte **31** (1898), 1775.
[7]) Minguin u. de Bollemont, Compt. rend. **134** (1902), 609.

als l-Acetat im Edeltannennadelöl, im Öl aus den Zweigspitzen von *Abies canadensis, A. concolor,* Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Corianderöl, Baldrianöl, Kessowurzelöl und Schafgarbenöl. Auch in den folgenden Ölen ist der Ester noch nachgewiesen worden, doch fehlen hier Angaben über die Drehungsrichtung: Edeltannenzapfenöl (?), Öl der Zapfen und jungen Sprossen von *Abies pindrow,* Öl von *A. Nordmanniana,* Latschenkieferöl, Öl aus den Zapfen und Nadeln von *Picea canadensis, P. rubens, P. orientalis, Pinus densiflora,* Öl aus den Zweigen und Nadeln von *Larix americana, Libocedrus decurrens,* deutschen und schwedischen Kiefernadelöl (?), Schwarzfichtennadelöl, Öl von *Callitris arenosa* (?), *C. intratropica, C. Drummondi,* Aleppoterpentin, Öl von *Satureja Thymbra, Thymus capitatus* und Goldrutenöl.

Die künstliche Darstellung von Bornylacetat bietet keine Schwierigkeiten, es bildet sich beispielsweise, wenn man Borneol in der gewöhnlichen Weise acetyliert, oder wenn man eine Lösung von Borneol in wasserfreier Essigsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure erhitzt[1]).

Es ist der einzige bisher bekannte Fettsäureester des Borneols, welcher kristallisiert; aus Petroläther erhält man ihn in schönen, rhombisch hemiedrischen Kristallen, die bei 29° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen[2]). Geschmolzenes Bornylacetat kann im unterkühlten Zustande lange Zeit flüssig bleiben. Nur die aktiven Ester sind fest, i-Bornylacetat ist flüssig. Das Aroma ist typisch für den Tannenduft und verleiht diesem das Kräftige und Frische. Die optische Drehung des Esters entspricht der des zugehörigen Borneols. Als sonstige Eigenschaften werden angegeben: Smp. 29°, Sdp. 98° (10 mm), Sdp. 90 bis 91° (4 mm), $d_{15°}$ 0,991, α_D —38° 21′, $n_{D15°}$ 1,46635[3]). — Sdp. 106 bis 107° (15 mm)[4]). — Sdp. 107° (15 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9855, $[\alpha]_D$ —44,40°[5]). — $d_{15°}$ 0,9908, α_D — 43° 40′, $n_{D20°}$ 1,46387; $d_{15°}$ 0,9912, α_D —43° 40′, $n_{D20°}$ 1,46446, löslich in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols; Smp. 28,5°, $d_{15°}$ 0,9912, $\alpha_{D19°}$ + 40° 28′, $n_{D20°}$ 1,46397, löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols[6]).

---

1) D. R. P. 80711.
2) Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. 231 (1893), 304.
3) Dieselben, ebenda 305.
4) Dieselben, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 7.
5) Tschugaeff, Berl. Berichte 31 (1898), 1775.
6) Beobachtungen von Schimmel & Co.

An zwei flüssigen Handelsprodukten ermittelten Schimmel & Co.: d_{15° 0,9905, $\alpha_D - 2^\circ 22'$ und d_{15° 0,9901, $\alpha_D + 29^\circ 4'$.

Für den Nachweis des Bornylacetats kommt die zwischen 220° und 230° siedende Fraktion in Betracht. Man kühlt stark ab und impft mit etwas festem Bornylacetat. Führt das nicht zum Ziel, so verseift man und identifiziert die Komponenten.

Bornylisovalerianat.

$C_{15}H_{26}O_2$. Mol.-Gew. 238.

$C_4H_9 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$.

Bornylisovalerianat kommt im Öl von *Selinum Monnieri*, im Kessowurzelöl und Baldrianöl vor, bei den beiden erstgenannten in der linksdrehenden Form. Synthetisch erhält man es durch Veresterung von Borneol mit Isovaleriansäure. Es ist eine farblose, aromatische, zugleich nach Baldrian und Borneol riechende und schmeckende Flüssigkeit, die nach Bruylants[1]) bei 255 bis 260° siedet.

An technischen Präparaten mit etwa 90 % Ester fanden Schimmel & Co. folgende Werte: d_{15° 0,954 bis 0,955, $\alpha_D - 34^\circ 16'$ bis $- 35^\circ 31'$, n_{D20° etwa 1,462, löslich in ungefähr 4 Vol. 80 %igen Alkohols.

Auch bei diesem Ester ist zur quantitativen Verseifung ein dreistündiges Erhitzen mit einem großen Überschuß von Kali erforderlich; auf 1,5 g Bornylisovalerianat nimmt man zweckmäßig 30 ccm alkoholische Halbnormal-Kalilauge[2]).

Dem Bornylisovalerianat, das auch unter dem Namen Bornyval im Handel ist, werden gute Wirkungen bei nervösen Beschwerden aller Art, speziell bei nervösen Herzbeschwerden nachgerühmt; auch auf den Appetit soll es anregend wirken.

Menthylacetat.

$C_{12}H_{22}O_2$. Mol.-Gew. 198.

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$.

Menthylacetat, eine pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit, ist bisher nur im Pfefferminzöl beobachtet worden. Es

[1]) Berl. Berichte 11 (1878), 456.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1917, 93.

läßt sich leicht gewinnen durch Kochen von Menthol mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat. Seine Eigenschaften sind: Sdp. 227 bis 228°, $d_{0°}^{20°}$ 0,925, $[\alpha]_D$ —79,26°[1]). — Sdp. 113° (19 mm), $[\alpha]_D$ —79,2°[2]). — $d_{15°}$ 0,9296 bis 0,9299, α_D —72° 47′ bis —73° 18′, $n_{D20°}$ 1,44669 bis 1,44892, löslich in etwa 15 Vol. 65- und in etwa 6 Vol. 70 %igen Alkohols[3]).

Menthylisovalerianat.

$C_{15}H_{28}O_2$. Mol.-Gew. 240.

$C_4H_9 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$.

Bisher ist dieser Ester nur im amerikanischen Pfefferminzöl gefunden worden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch die beiden Komponenten erkennen läßt. Künstlich erhält man ihn leicht durch Veresterung von Menthol mit Isovaleriansäure. An so dargestellten technischen Produkten ermittelten Schimmel & Co.: $d_{15°}$ 0,9067 bis 0,9099, α_D —56° 28′ bis —57° 40′, $n_{D20°}$ 1,44610 bis 1,45000, löslich in 5 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols. Estergehalt 95 bis 100 %.

Zu beachten ist auch hier die schwere Verseifbarkeit des Esters. Bei quantitativen Bestimmungen muß mit einem gehörigen Überschuß von Alkali 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden, und zwar sind für 1,5 g Isovaleriansäureester 60 ccm alkoholischer Halbnormalkalilauge erforderlich[4]).

Menthylisovalerianat, das, gemischt mit 30 % Menthol als „Validol" im Handel ist, wird als Analepticum und als Antinervosum empfohlen, außerdem soll es sich als Mittel gegen die Seekrankheit und gegen Madenwürmer (Oxyuren) bewährt haben.

---

[1]) Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27 (1895), 480.

[2]) Stadnikow, Chem. Zentralbl. 1916, I. 1067.

[3]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. 1917, 93.

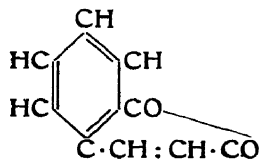
Lactone.

Aus der Klasse der Lactone sind verschiedene Vertreter in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Das geruchlose Bergapten, $C_{12}H_8O_4$, im Bergamottöl, das Citropten oder Limettin, $C_{11}H_{10}O_3$, im Limett- und Citronenöl, in den Fruchtschalen von *Fagara xanthoxyloides* und in den Früchten von *Ruta graveolens*, isomer mit ihm das Xanthotoxin, in den Fruchtschalen und im Öl der Früchte von *Fagara xanthoxyloides,* ferner im Rautenöl und in den Früchten von *Ruta chalepensis.* Ein Lacton $C_{12}H_{18}O_2$ (isomer mit Sedanolid) ist im Öl der Wurzeln von *Cnidium officinale,* ein solches der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_2$ im Öl der Blätter von *Cryptomeria japonica,* ein solches der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ im Pfefferminzöl, Ambrettolid, $C_{16}H_{28}O_2$, im Moschuskörneröl und Angelicawurzelöl enthalten. Alantolacton ist ein Bestandteil des Alantwurzelöls, und Cumarin verleiht sehr vielen Pflanzen seinen charakteristischen Duft.

An dieser Stelle sollen nur die beiden zuletzt genannten Lactone besprochen werden, die übrigen werden bei den betreffenden Ölen abgehandelt.

Cumarin.

$C_9H_6O_2$. Mol.-Gew. 146.

Cumarin (o-Oxyzimtsäureanhydrid), das riechende Prinzip des Waldmeisters *(Asperula odorata),* ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet. Es wurde zuerst in den unter dem Namen Tonkabohnen bekannten Früchten von *Dipteryx odorata* beobachtet, worin es auch in relativ größter Menge enthalten ist. Später fand man es im Waldmeisterkraut, ferner in den Datteln, im Cassiaöl, Perubalsam, in den Salikoundabohnen von *Copaifera salikounda,* im Lavendelöl, in den Knollen von *Vitis sessilifolia,* im Harz und in der Rinde von *Ceratopetalum apetalum* sowie in den folgenden Pflanzen: *Adiantum pedatum, A. peru-*

```
       CH
HC         CH
HC         CO——
       C·CH : CH·CO
```

vianum, A. trapeziforme, Alopecurus geniculatus (?), *Anthoxanthum odoratum, Cinna arundinacea, Hierochloë alpina, H. australis, H. borealis, H. redolens, H. rariflora, H. odorata, Phoenix dactylifera, Milium effusum, Aceras anthropophora, Angraecum fragrans* (Fahamblätter), *Nigritella angustifolia, Orchis fusca, O. militaris, O. purpurea, O. simia, O. odoratissima, O. coriophora, Herniaria glabra, Achlys triphylla, Prunus mahaleb, P. avium, P. fruticosa, P. fruticosa* × *cerasus, Ruta graveolens, Dipteryx oppositifolia, D. pteropus, Melilotus alba, M. altissima, M. hamata, M. leucantha, M. officinalis, M. arvensis, Chrysophyllum imperiale, Myroxylon*-Arten, *Myrospermum frutescens, Amburana Claudii, Tabebuia cassinoides, Stenolobium stans, Peristrophe angustifolia, Alyxia stellata, Melittis melissophyllum, Galium triflorum, Spermacoce semierecta, Liatris odoratissima, L. spicata, Ageratum mexicanum, A. conyzoides, Eupatorium ayapana, E. triplinerve, E. africanum* (?), *Chrysanthemum segetum* und *Macrosiphonia Velamo*[1]). Als melilotsaures Cumarin findet es sich in *Lindsaya cultrata* und im Steinklee *(Melilotus officinalis)*.

Ob Cumarin frei im Pflanzenreich vorkommt, ist zweifelhaft. Manche Pflanzenteile, die im frischen Zustand geruchlos sind, riechen nach dem Verwelken, nach der Narkose oder der Behandlung mit ultraviolettem Licht oder, nachdem sie dem Frost

---

[1]) Literatur: Bley, Arch. der Pharm. **142** (1857), 32; Poulsen, Bot. Zentralbl. **15** (1883), 415; Lojander, Just Jahresbericht 1887, Bd. I. 181; Molisch u. Zeisel, Berichte d. deutsch. botan. Gesellschaft **6** (1888), 353; Greshoff, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **9** (1899), 214; Peckolt, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. **31** (1893), 829; Molisch, Apotheker Ztg. **17** (1902), 45, 137; Busse, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 205; Peckolt, ebenda 45 und **22** (1911), 24; Senft, Pharm. Zentralh. **45** (1904), 599; Tschirch, ebenda **46** (1905), 803; Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 46; Oktober **1889**, 58; April **1890**, 51; Oktober **1900**, 40; April **1902**, 96; Simonis, Die Cumarine. Stuttgart, Ferd. Enke 1916; Czapek, Biochemie der Pflanzen, II. Aufl., Jena **1921**, Bd. 3, S. 472; Guérin u. Goris, Compt. rend. **170** (1920), 1067; O. v. Lippmann, Berl. Berichte **53** (1920), 2072; Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. **170** (1920), 1145; Hérissey u. Delauney, Journ. de Pharm. et Chim. VII. **25** (1922), 298; v. Lingelsheim, Chem. Zentralbl. **1927**, I. 1984; Derselbe, Festschrift Alexander Tschirch 1926, S. 149. Chem. Zentralbl. **1927**, I. 2914.

oder Ammoniakdämpfen ausgesetzt waren, nach Cumarin. Zweifelsohne ist es meist als Glucosid vorhanden, wie vielfache Untersuchungen dargetan haben. Im Steinklee und in *Lindsaya cultrata* ist das Cumarin an Melilotsäure gebunden (vgl. S. 653). Bemerkenswert ist der starke Cumaringeruch, der beobachtet worden ist bei den sogenannten „Hexenbesen", die bei *Prunus*-Arten durch parasitische Pilze hervorgerufen werden[1]).

Cumarin bildet farblose, glänzende Blättchen oder rhombische Säulen von angenehmem, gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack. In sehr starker Verdünnung gibt es den Geruch des frischen Heues wieder. Der Smp. liegt nach Zwenger und Dronke bei 67°[2]); Schimmel & Co. beobachteten an besten Handelspräparaten 69 bis 70°. Es läßt sich unzersetzt sublimieren und siedet bei 290,5 bis 291°[3]).

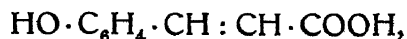
Cumarin löst sich nur schwer in kaltem, besser in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Petroläther, auch ist es löslich in flüchtigen, fetten Ölen, Mineralölen, Vaseline und in Glycerin. Über seine Löslichkeit in Alkoholen verschiedener Konzentration haben Schimmel & Co. folgende Beobachtungen gemacht[4]).

Es lösen:

100 Teile Alkohol	bei 0° C.	bei 16 bis 17° C.	bei 29 bis 30° C.
von 90 Vol.-Prozent	7,1 Teile	13,7 Teile	42,5 Teile
„ 80 „	6,0 „	12,3 „	38,3 „
„ 70 „	4,4 „	9,1 „	26,0 „
„ 60 „	3,2 „	6,0 „	16,0 „
„ 50 „	1,7 „	3,4 „	8,9 „
„ 40 „	0,7 „	1,5 „	3,9 „
„ 30 „	0,3 „	0,6 „	1,7 „
„ 20 „	0,2 „	0,4 „	0,8 „
„ 10 „	0,15 „	0,25 „	0,5 „
100 Teile Wasser	0,12 Teile	0,18 Teile	0,27 Teile

1) Hegi, Ill. Flora von Mitteleuropa, Bd. IV, 2, S. 1056.
2) Liebigs Annalen **123** (1862), 148.
3) Perkin, Liebigs Annalen **147** (1868), 232
4) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 74.

Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird Cumarin in die bei 207 bis 208° schmelzende o-Cumarsäure,

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH,$$

aufgespalten, während es beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure (Smp. 156 bis 157°) liefert. Durch Reduktion mit Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von Nickelkatalysatoren entsteht Dihydrocumarin oder Melilotin[1]). Reduziert man mit Natriumamalgam, so erhält man Melilotsäure, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Smp. 81°, mit Natrium und Alkohol dagegen einen Phenolalkohol, o-Oxydihydrozimtalkohol, dessen Benzoylverbindung bei 99 bis 100° schmilzt[2]). Mit Brom gibt Cumarin ein bei 100° schmelzendes Dibromid[3]). Mit Natriumbisulfitlösung entsteht ein wohlcharakterisiertes Sulfonsäurederivat $C_9H_6O \cdot NHSO_3 \cdot H_2O$[4]).

Zur technischen Gewinnung des Cumarins führen verschiedene Wege. Während es früher zeitweise auch aus Liatrisblättern gewonnen wurde, kommt jetzt nur die synthetische Herstellung für die Erzeugung des in großen Mengen verwendeten Riechstoffs in Frage.

Die älteste Synthese ist die von Perkin[5]), der Cumarin durch Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd erhielt. Knoevenagel[6]) stellt durch Kondensation von Salicylaldehyd und Malonsäure mit Pyridin Cumarincarbonsäure dar, die beim Erhitzen in Kohlensäure und Cumarin zerfällt. Nach Raschig[7]) gewinnt man Cumarin, indem man in der Seitenkette dichlorierten o-Kresolester mit Natriumacetat erhitzt und das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert. Erhitzt man o-Cumarsäure mit geringen Mengen von Quecksilbersalzen, so entsteht nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G.[8]) bis zu 75 % der theoretischen Ausbeute an Cumarin. Wegen weiterer Bildungsweisen des Cumarins sei auf das in Anm. 1, S. 653 genannte Werk von Simonis verwiesen.

---

[1]) Tetralin G. m. b. H., D. R. P. 355650.
[2]) Semmler, Berl. Berichte **39** (1906), 2856.
[3]) Perkin, Liebigs Annalen **157** (1871), 116.
[4]) Dodge, Journ. Americ. chem. Soc. **38** (1916), 446.
[5]) Berl. Berichte **8** (1875), 1599.
[6]) D. R. P. 164296.
[7]) D. R. P. 223684.
[8]) D. R. P. 440341.

Da Cumarin leicht und ohne Zersetzung sublimiert und mikrochemisch zu identifizieren ist, so kann man dies Verfahren zu seinem Nachweis in Pflanzenteilen anwenden[1]).

Zur quantitativen Bestimmung des Cumarins hat E. Obermayer[2]) folgende Methode ausgearbeitet: Man stellt sich eine verdünnte Cumarinlösung her, von der man eine etwa 0,005 g Cumarin entsprechende Menge verwendet, gibt 25 ccm wäßrige 20 %ige Zinksulfatlösung, ferner 25 ccm Zehntelnormal-Kaliumpermanganatlösung und soviel Wasser hinzu, daß das Volumen etwa 150 ccm beträgt. Bei konzentrierten Lösungen verwendet man so viel, daß die Lösung 0,005 bis 0,01 g Cumarin enthält, versetzt die Lösung mit 50 ccm Zinksulfatlösung und 50 ccm Zehntelnormal-Permanganat und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 150 ccm. Sodann wird der Kolbeninhalt vom beginnenden Sieden an 10 Minuten gekocht. Der entstandene Niederschlag wird durch einen Goochtiegel abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Zum Filtrat gibt man Zehntelnormal-Oxalsäure in kleinem Überschuß und 25 ccm Schwefelsäure (d 1,067), erwärmt auf 60 bis 70° und titriert mit Kaliumpermanganat zurück. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte geben nur 95,39 % des gesamten Cumaringehalts an und sind daher mit dem Faktor 1,04835 zu multiplizieren. Das Verfahren wird vereinfacht, indem man den Zinkmanganatniederschlag nicht abfiltriert, sondern die nach dem Kochen angesäuerte Flüssigkeit mit soviel Zehntelnormal-Oxalsäure versetzt, daß sich der Niederschlag auflöst. Man erhält allerdings auf diese Weise weniger genaue Resultate, und die gefundene Cumarinmenge ist mit dem Faktor 1,01562 zu multiplizieren.

Cumarin und seine Lösungen sind an einem kühlen, dunklen Ort aufzubewahren. Durch die Einwirkung des Lichtes tritt schon in einigen Wochen Gelbfärbung ein unter Polymerisation des Cumarins zu Dihydrodicumarin, Smp. 262°[3]), einer geruchlosen, in Alkohol schwer löslichen Verbindung. Außerdem wurde die Bildung von Salicylaldehyd und Salicylsäure festgestellt.

Zur Prüfung des Cumarins auf Reinheit dient in erster Linie sein Schmelzpunkt, dann auch sein Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt reines Cumarin eine farblose Lösung, die selbst bei Wasserbadtemperatur kaum gefärbt wird. Es sind wiederholt Verfälschungen mit Natriumsulfat, Terpinhydrat, Magnesiumsulfat und Acetanilid beobachtet worden. Ein Verfahren zur quanti-

---

[1]) Nestler, Chem. Zentralbl. **1901**, II. 601.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **52** (1913), 172; Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1464; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 114.

[3]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **35** (1902), 4130; **36** (1903), 4266; **47** (1914), 642.

tativen Bestimmung von Cumarin neben Vanillin und Acetanilid haben Winton und Bailey[1]) angegeben.

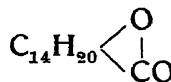
Verwendet wird Cumarin in der Seifen- und Parfümeriefabrikation (New Mown Hay, Heuduft), zum Aromatisieren von Tabak, in der Essenzenherstellung (Maiweinessenz) und als Fischbetäubungsmittel.

Alantolacton.

$C_{15}H_{20}O_2$. Mol.-Gew. 232.

Das im Handel unter dem Namen Helenin[2]) oder auch Alantcampher bekannte Alantolacton bildet den Hauptbestandteil des Alantwurzelöls (von *Inula helenium*).

Die Verbindung wurde ursprünglich von Kallen[3]) als Alantsäureanhydrid bezeichnet, Bredt und Posth[4]) erkannten aber die Lactonnatur dieses Körpers und änderten den Namen dementsprechend in Alantolacton um.

$$C_{14}H_{20}\langle{}^{O}_{CO}$$

Das Lacton bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose, prismatische, bei 76°[5]) schmelzende Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack. Es sublimiert schon bei mäßigem Erwärmen und siedet bei 275° unter teilweiser Zersetzung; unter 10 mm Druck geht es bei 192° über[4]). Es ist selbst in heißem Wasser kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und Petroläther. In Natriumcarbonat ist es in der Kälte unlöslich. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien löst es sich zu Salzen der entsprechenden

---

[1]) Pharmaceutical Journal 75 (1905), 476.

[2]) Mit dem Namen Helenin werden nicht weniger als drei verschiedene Körper bezeichnet. Gerhardt [Annal. de Chim. et Phys. II. 72 (1839), 163 u. III. 12 (1844), 188; Liebigs Annalen 34 (1840), 192 u. 52 (1844), 389] nannte sein allerdings noch unreines Alantolacton Helenin und Kallen [Berl. Berichte 6 (1873), 1506; vgl. auch Kallen, Über Alantolacton und die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Lactone, Inaug.-Dissert. Rostock, 1895] versteht darunter einen Körper, der neben Alantolacton in geringer Menge im Alantöl vorkommt. Endlich wird das in der Alantwurzel enthaltene Inulin manchmal auch Helenin genannt. Das Helenin des Handels ist fast reines Alantolacton.

[3]) Berl. Berichte 9 (1876), 154.

[4]) Liebigs Annalen 285 (1895), 349.

[5]) Die Handelspräparate schmelzen meist etwas niedriger.

Oxysäure, der Alantsäure, $C_{14}H_{20} \cdot OH \cdot COOH$, auf; aus diesen Lösungen fällt beim Ansäuern mit Mineralsäure das Lacton wieder aus. Charakteristische Derivate des Alantolactons sind das Monochlorhydrat, Smp. 117°, das Monobromhydrat, Smp. 106°, das Dichlorhydrat, Smp. 127 bis 134°, und das Dibromhydrat, Smp. 117°.

In geringer Menge wird das Alantolacton von einem Körper begleitet, den Kallen Helenin nannte und der später von Sprinz[1]) isoliert und genauer studiert wurde. Auf Grund seines chemischen Verhaltens und der dem Alantolacton gleichen prozentischen Zusammensetzung, $C_{15}H_{20}O_2$, nennt Sprinz diesen Körper Isoalantolacton. Es bildet im reinen Zustande weiße, bei 115° schmelzende Kristallprismen, die sich in Benzol, Äther, Chloroform und absolutem Alkohol lösen. Aus heißer Natronlauge läßt es sich im Gegensatz zum Alantolacton unverändert umkristallisieren, erst nach etwa 5- bis 6-stündigem Kochen geht es in das Natriumsalz der Isoalantolsäure über, die auf Zusatz von Salzsäure ausfällt. Beim Schmelzen verwandelt sie sich unter Wasserverlust wieder in Isoalantolacton.

Anwendung findet das Alantolacton in der Medizin als inneres Antisepticum. Dem Urin zugesetzt, soll es ihn noch in einer Verdünnung von 1:10000 vor Fäulnis schützen.

Oxyde.

Oxyde hat man in ätherischen Ölen nur vereinzelt angetroffen. Von synthetisch hergestellten Oxyden sind dagegen verschiedene bekannt, so vor allem das in naher Beziehung zum Pinen stehende

Pinol, $C_{10}H_{16}O$. Es tritt als Nebenprodukt bei der Darstellung von Pinennitrosochlorid auf und bildet sich auch beim Erwärmen von Pinolhydrat (Sobrerol) mit verdünnter Schwefelsäure[2]) oder von Terpineoldibromid mit Natriumalkoholat[3]).

---

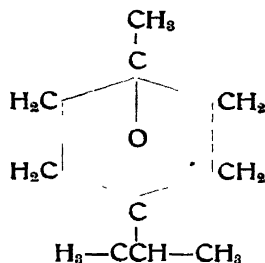
[1]) Arch. der Pharm. 239 (1901), 201.
[2]) Wallach, Liebigs Annalen 259 (1890), 315.
[3]) Derselbe, ebenda 277 (1893), 115.

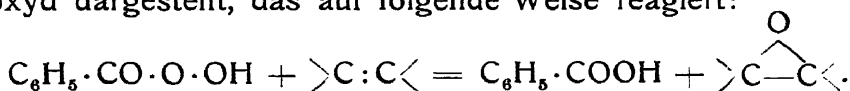
Ein aktives Pinol erhält man nach Wagner und Slawinsky[1]), wenn man Pinen mit unterchloriger Säure behandelt und das entstehende cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin in weingeistiger Lösung mit Zinkstaub erhitzt.

Pinol ist eine bei 183 bis 184° siedende Flüssigkeit von cineol- und campherartigem Geruch. d_{20° 0,9455; n_{D20° 1,47096. Es ist sehr beständig gegen Reduktionsmittel und läßt sich über Natrium unzersetzt destillieren; durch Oxydation mit Permanganat oder verdünnter Salpetersäure geht es in Terebinsäure (Smp. 175 bis 176°) über. Mineralsäuren wirken auf Pinol unter Bildung von Cineol ein. Mit Brom liefert es ein bei 94° schmelzendes Dibromid, das zu seinem eventuellen Nachweis geeignet ist.

Ein anderes künstlich hergestelltes Oxyd ist das

1,4-Cineol, das sich neben Terpinenol beim Erwärmen der beiden isomeren 1,4-Terpine mit Oxalsäure bildet. Es ist eine bei 172 bis 173° siedende Flüssigkeit, die im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Cineol beim Abkühlen nicht erstarrt. — d 0,897; n_D 1,4485[2]). d_{18° 0,9010; n_{D19° 1,4479[3]).

```
            CH3
            |
            C
     H2C/   |   \CH2
      |     O    |
     H2C\        /CH2
            C
            |
      H3—CCH—CH3
```

Eine Anzahl Oxyde von Terpenen und Terpenabkömmlingen hat N. Prileschajew[4]) durch Oxydation mit Benzoylhydroperoxyd dargestellt, das auf folgende Weise reagiert:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH + \rangle C:C\langle = C_6H_5 \cdot COOH + \rangle \overset{O}{\widehat{C—C}} \langle .$$

Er versetzte die berechnete Menge der betreffenden Substanz mit der auf 0° abgekühlten Lösung des Benzoylhydroperoxyds. Je nachdem 1 oder 2 Mol. des Peroxyds auf 1 Mol. des Terpenderivats angewandt werden, entstehen Mono- oder Dioxyde. Auf diese Weise wurden erhalten: Die Mono- und Dioxyde von Linalool, Geraniol und Limonen und die Monoxyde von Citral, Citronellal und Pinen.

---

[1]) Berl. Berichte **32** (1899), 2070.

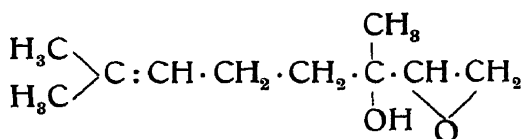
[2]) Wallach, Liebigs Annalen **356** (1907), 205.

[3]) Derselbe, ebenda **392** (1912), 62.

[4]) Berl. Berichte **42** (1909), 4811. Chem. Zentralbl. **1912**, II. 2090.

Linalooloxyd.

$C_{10}H_{18}O_2$. Mol.-Gew. 170.

Von den bisher genannten Oxyden ist das Linaloolmonoxyd das einzige in ätherischen Ölen vorkommende. Schimmel & Co.[1]), die es im mexikanischen Linaloeöl auffanden, geben als Konstanten für die sich durch ihren muffigen, etwas an Fenchylalkohol und Campher erinnernden Geruch deutlich von Linalool unterscheidende Verbindung an:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \!\! > C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{CH_3}{\underset{OH}{C}}\cdot CH\cdot CH_2 \quad (CH\text{—}CH_2 \text{ über } O \text{ verbunden})$$

Sdp. 193 bis 194°, 63 bis 65° (4 mm), 71 bis 73,5° (6 bis 7 mm), $d_{15°}$ 0,9431 bis 0,9442, α_D —5° 52′ bis —5° 46′, $n_{D20°}$ 1,45191 bis 1,45221.

Für das künstliche Präparat fand Prileschajew[2]): Sdp. 197 bis 198° (758 mm), $d_{16°}^{16°}$ 0,9520, $n_{D16°}$ 1,45567.

Linalooloxyd bildet nach monatelangem Stehen mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan vom Smp. 58,5 bis 60° [1]).

Calameon, $C_{15}H_{26}O_2$, ist in den hochsiedenden Bestandteilen des Calmusöls[3]) enthalten. Kristalle vom Smp. 128°. Durch Einwirkung von Brom entstehen $C_{15}H_{21}Br$, $C_{15}H_{20}Br_2$ und $C_{15}H_{18}Br_4$. Salzsäureadditionsprodukt, Smp. 119°, Benzoat, Smp. 155°. Oxydation mit Permanganat führt zur Calameonsäure, $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$, Smp. 153°.

Dicitronelloxyd, $C_{20}H_{34}O$, fand K. E. Spornitz[4]) in den hochsiedenden Anteilen des Java-Citronellöls. Sdp. 182 bis 183° (12 mm), $d_{20°}^{20°}$ 0,9199, α_D —4°, n_D 1,49179. Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat bildete es keinen Ester, spaltete mit konzentrierter Ameisensäure kein Wasser ab und wurde bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol nicht verändert. Sowohl die Elementaranalyse als auch die Molekulargewichtsbestimmung stimmten auf die Formel $C_{20}H_{34}O$. Das Dicitronell-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 80.

[2]) Siehe S. 659, Anm. 4.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 8. — v. Soden u. Rojahn, Pharm. Ztg. 46 (1901), 243. — Thoms u. Beckstroem, Berl. Berichte 34 (1901), 1021; 35 (1902), 3187; Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 12 (1902), 257.

[4]) Berl. Berichte 47 (1914), 2478.

oxyd wird in eisessigsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinmohr durch Einleiten von Wasserstoff unter Druck oder durch Einleiten von Wasserstoff in die ätherische Lösung bei Anwesenheit von Platinmohr leicht zu Tetrahydrodicitronelloxyd, $C_{20}H_{38}O$, reduziert: Sdp. 180 bis 185° (11,5 mm), $d_{20°}^{20°}$ 0,9001, n_D 1,47457. Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Dicitronelloxyds wird ein Monohydrochlorid vom Smp. 107,5° erhalten. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht das Hydrochlorid in ein Oxyd $C_{20}H_{34}O$, das Isodicitronelloxyd, über.

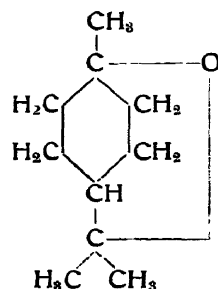
Das sogenannte

Carlinaoxyd, $C_{13}H_{10}O$, das den Hauptbestandteil des Eberwurzöls ausmacht, ist wohl kein Oxyd, sondern wahrscheinlich ein Phenyl-1-α-furyl-3-allen[1]). Sdp. 167 bis 168° (20 mm), $d_{17°}^{17°}$ 1,066, α_D $\pm 0°$, n_D 1,586. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht quantitativ Benzoesäure, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Tetrahydrocarlinaoxyd, $C_{13}H_{14}O$, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in γ-Phenylbuttersäure (Smp. 52°) übergeführt wird.

Cineol.

$C_{10}H_{18}O$. Mol.-Gew. 154.

Cineol (Eucalyptol) ist sehr verbreitet. Es bildet den Hauptbestandteil des Öls von *Eucalyptus globulus,* des Cajeputöls, Niaouliöls sowie des Wurmsamenöls und ist außerdem in größerer oder geringerer Menge aufgefunden worden im amerikanischen Holz-Terpentinöl, Java-Lemon olie, Safranöl, Zitwerwurzelöl, Galgantöl, Öl von *Alpinia galanga, A. alba, A. nutans,* Ceylon-, Bengal-, Malabar- und Kamerun-Cardamomenöl, Cardamomenwurzelöl, Öl von *Aframomum angustifolium, Kaempferia ethelae,* Ingweröl, Paradieskörneröl (?), Öl aus den Früchten von *Amomum mala,* Maticoöl, Betelöl, Gagelöl, Sternanisöl, japanischen Sternanisöl, Magnoliaöl, Kobuschiöl, Champacaöl, Öl von *Calycanthus*

CH₃ — C — O; H₂C, CH₂, H₂C, CH₂, CH — C; H₃C CH₃

[1]) Semmler, Berl. Berichte 39 (1906), 726; Semmler u. Ascher, ebenda 42 (1909), 2355.

floridus, C. occidentalis, Daphnandra aromatica, Boldoblätteröl, Campheröl, Öl aus den Blättern von *Laurus camphora,* Yu-Juöl, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum Oliveri,* Blätteröl von *C. glanduliferum* und *C. pedunculatum,* Nikkeiöl, Apopinöl, Lorbeerblätteröl, Lorbeerbeerenöl, Blätteröl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata,* Öl von *Umbellularia californica,* Rindenöl von *Ocotea usambarensis,* Kuromojiöl, Cayenne-Linaloeöl, Öl von *Persea pubescens, Lindera praecox,* Parthenoxylonöl, Trawasblätteröl, Öl von *Hernandia peltata,* Carquejaöl, Rautenöl, Öl von *Cathetus fasciculata,* Weißzimtöl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Pimentöl, Öl von *Amomis jamaicensis, Melaleuca acuminata, M. Deanei, M. ericifolia, M. erubescens, M. genistifolia, M. gibbosa, M. hypericifolia, M. linariifolia, M. nodosa, M. pauciflora, M. thymifolia, M. trichostachya, M. uncinata, Eucalyptus acervula, E. acmenioides, E. affinis, E. albens, E. amygdalina, E. Andrewsi, E. angophoroides, E. apiculata, E. australiana, E. Baeuerleni, E. Behriana, E. bicolor, E. Bosistoana, E. botryoides, E. Bridgesiana, E. Cambagei, E. campanulata, E. camphora, E. capitellata, E. carnea, E. cinerea, E. citriodora, E. cneorifolia, E. coccifera, E. conica, E. cordata, E. coriacea, E. corymbosa, E. crebra, E. Dawsoni, E. dealbata, E. dumosa, E. eugenioides, E. fastigita, E. fraxinoides, E. goniocalyx, E. gracilis, E. Gunnii, E. haemastoma, E. hemilampra, E. hemiphloia, E. intermedia, E. lactea, E. laevopinea, E. linearis, E. longifolia, E. Luehmanniana, E. macrorrhyncha, E. maculata, E. maculosa, E. Maideni, E. melanophloia, E. melliodora, E. microcorys, E. microtheca, E. Morrisii, E. Muelleri, E. nigra, E. nova-anglica, E. obliqua, E. odorata, E. oleosa, E. oreades, E. ovalifolia, E. o.* var. *lanceolata, E. paludosa, E. paniculata, E. pendula, E. Perriniana, E. phlebophylla, E. piperita, E. polyanthema, E. polybractea, E. populifolia, E. propinqua, E. pulverulenta, E. punctata, E. p.* var. *didyma, E. quadrangulata, E. radiata, E. regnans, E. resinifera, E. Risdoni, E. robusta, E. Rodwayi, E. Rossei, E. rostrata, E. r.* var. *borealis, E. rubida, E. saligna, E. siderophloia, E. sideroxylon, E. s.* var. *pallens, E. Smithii, E. squamosa, E. stricta, E. Stuartiana, E. taeniola, E. tereticornis, E. t.* var. *linearis, E. tessellaris, E. trachyphloia, E. unialata, E. umbra, E. vernicosa, E. viminalis, E. v.* var. *α virgata, E. viridis, E. vitrea, E. Wilkinsoniana,*

E. Woolsiana, Backhousia angustifolia, Baeckea Gunniana, Callistemon lanceolatus, C. viminalis, Leptospermum flavescens var. *leptophyllum, Stenocalyx pitanga, Agonis flexuosa,* spanischen Verbenaöl, Öl der Blätter von *Vitex agnus castus, V. trifolia,* Rosmarinöl, Lavendelöl, Spiköl, Öl von *Lavandula dentata, L. pedunculata, L. Stoechas,* Salbeiöl, Öl von *Salvia cypria,* im spanischen Majoranöl, amerikanischen, französischen und russischen Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Java- und Réunion-Basilicumöl, Öl von *Ocimum sanctum, O. pilosum, O. canum, Thymus vulgaris, Th. mastichina, Ramona stachyoides, Prostanthera cineolifera, Meriandra dianthera, Blumea balsamifera, Osmitopsis asteriscoides* (?), Schafgarbenöl, Ivaöl, Beifußöl, Öl von *Artemisia frigida, A. herba-alba, A. Leudoviciana, A. annua, Inula viscosa, Pluchea foetida,* Yamakoshoblätteröl und Yomugiöl.

Die Abscheidung des Cineols aus cineolreichen Ölen, wie dem von *Eucalyptus globulus,* ist nicht schwierig, zumal das durch fraktionierte Destillation möglichst rein dargestellte Cineol die Eigenschaft besitzt, in der Kälte zu kristallisieren. Handelt es sich um den Nachweis und die Isolierung kleiner Mengen Cineol, so benutzt man die Chlor- oder besser die Bromwasserstoffverbindung, die beim Zerlegen mit Wasser Cineol liefert.

Als Umwandlungsprodukt entsteht Cineol beim Kochen von Terpineol oder Terpinhydrat mit verdünnten Säuren.

Reines Cineol ist eine farblose, optisch inaktive, campherähnlich riechende Flüssigkeit, die in der Kälte kristallisiert. Für das mit Hilfe der Chlorwasserstoffverbindung dargestellte Cineol fand Wallach[1]): Sdp. 176°, $d_{20°}$ 0,9267, n_D 1,45839.

An im Großbetrieb hergestellten Präparaten beobachteten Schimmel & Co.: Erstp. um + 1°, Smp. zwischen 1 und 1,5°, Sdp. 176 bis 177° (764 mm), $d_{15°}$ 0,928 bis 0,930, $n_{D20°}$ 1,454 bis 1,461, löslich in etwa 12 Vol. 50 %igen, etwa 4 Vol. 60 %igen und in 1,5 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols. In kaltem Wasser ist Cineol leichter löslich als in warmem; bei 1,5° lösen sich in 100 g Wasser 0,64 g, bei 50° nur 0,19 g[2]).

---

[1]) Liebigs Annalen **245** (1888), 195.

[2]) Earle, Journ. Soc. chem. Industry **37** (1918), 274 T.

Cineol liefert charakteristische lose Additionsprodukte mit Brom, Jod, Chlor und Bromwasserstoff[1]), Phosphorsäure, Arsensäure, Cumarsäure[2]), α- und β-Naphthol, Phenol, Brenzkatechin, Thymol[3]), o-[4]), m-, p-Kresol, 1,5-Dioxynaphthalin[2]), Jodol und Resorcin, die teilweise zur Isolierung und Charakterisierung zu benutzen sind, und von denen sich besonders die Resorcinverbindung auch zur quantitativen Bestimmung des Cineols eignet (s. hierüber im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle").

Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel geht Cineol in Dipenten[5]) über, kann aber auch durch entsprechende Behandlung sofort in Dipentenderivate verwandelt werden; so z. B. entsteht Dipentendijodhydrat schon beim Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in Cineol. Cineol gibt mit Jodkaliumlösung und Salzsäure ein Produkt von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O \cdot J_2 + C_{10}H_{18}O \cdot HJ$, das als Cineoldijodiddijodhydrat bezeichnet wird[6]). Der Sauerstoff im Cineol befindet sich in Oxydbindung, daher reagiert diese Verbindung weder mit Hydroxylamin, Phenylisocyanat noch Phenylhydrazin, ebensowenig wirkt Natrium in Alkohol darauf ein; aus demselben Grunde läßt sich Cineol über Natrium unzersetzt destillieren.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in der Wärme bildet sich die zweibasische Cineolsäure[7]), $C_{10}H_{16}O_5$, vom Smp. 196 bis 197°; das durch Einwirkung von Acetanhydrid aus dieser entstehende Cineolsäureanhydrid liefert bei der trocknen Destillation Methylheptenon, $C_8H_{14}O$.

Gegen Reduktionsmittel ist Cineol sehr beständig. Molle[8]) fand hierzu nur Jodwasserstoff brauchbar. Bei einstündigem Erhitzen auf 220 bis 225° im geschlossenen Rohr unter Zusatz von metallischem Quecksilber als jodbindendem Mittel erhielt er

---

[1]) Liebigs Annalen **225** (1884), 300, 303; **230** (1885), 227; **246** (1888), 280.

[2]) Cohn, Pharm. Zentralh. **53** (1912), 32.

[3]) Bellucci u. Grassi, Chem. Zentralbl. **1914**, I. 884.

[4]) Tusting Cocking, Perfum. Record 11 (1920), 281, 363.

[5]) Wallach u. Brass, Liebigs Annalen **225** (1884), 310.

[6]) Fromm u. Fluck, Jodhaltige Abkömmlinge des Cineols. Ebenda **405** (1914), 175.

[7]) Wallach u. Gildemeister, ebenda **246** (1888), 268.

[8]) Über die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeeröls und zur Kenntnis seines Hauptbestandteils, des Cineols. Inaug.-Dissert., Basel **1904**, 62. Vgl. auch Thoms u. Molle, Arch. der Pharm. **242** (1904), 181.

einen Cineolen genannten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Sdp. 165 bis 170°; $d_{18°}$ 0,8240; $\alpha_D \pm 0°$; n_D 1,45993) und einen polymeren Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_n$.

Cineol hat einen charakteristischen Geruch, durch den man meist schon auf diese Verbindung aufmerksam wird. Zum schnellen Nachweis eignet sich besonders die von Hirschsohn[1]) angegebene Reaktion mit Jodol, die in der Weise angestellt wird, daß man in einigen Tropfen des zu prüfenden Öls unter gelindem Erwärmen etwas Jodol auflöst; ist viel Cineol vorhanden, so scheidet sich die aus gleichen Molekülen der Komponenten bestehende kristallisierte Doppelverbindung alsbald aus; bei einer Lösung von 1 Teil Cineol in 20 bis 30 Teilen Phellandren vergeht bis zur Abscheidung eine halbe Stunde[2]). Der Schmelzpunkt der aus Alkohol oder Benzol umkristallisierten Verbindung liegt bei etwa 112°[3]).

Will man das Cineol als solches isolieren, so sättigt man die mit etwa dem gleichen Volumen Petroläther verdünnte Fraktion unter guter Kühlung mit trocknem Bromwasserstoff; der sich alsbald abscheidende, kristallinische, weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Das so erhaltene, ziemlich beständige Hydrobromid schmilzt bei 56 bis 57° und ist durch Wasser leicht in Cineol und Bromwasserstoff zu spalten.

Bei genügendem Cineolgehalt kann man auch mit Vorteil Resorcin zur Abscheidung benutzen. Zu diesem Zwecke wird die betreffende Fraktion mit der gleichen bis doppelten Menge einer 50%igen Resorcinlösung verrührt und die — event. nach Zusatz von etwas festem Cineolresorcin — entstandene, aus 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Cineol zusammengesetzte Additionsverbindung[4]) abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und mit Alkali zersetzt. Cineolresorcin bildet nadelförmige Kristalle, die bei ungefähr 80° schmelzen und sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Petroläther und Wasser aber sehr schwer lösen. Es ist wesentlich beständiger als das gleichfalls zur Abscheidung benutzte Additionsprodukt von Cineol mit Phosphorsäure, zersetzt sich aber auch allmählich beim Liegen an der

---

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Rußland 32 (1893), 49, 67.

[2]) Earle, Journ. Soc. chem. Industry 37 (1918), 274 T.

[3]) Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. 235 (1897), 178.

[4]) Baeyer u. Villiger, Berl. Berichte 35 (1902), 1209.

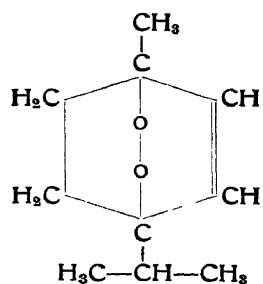
Luft — schneller im Vakuum — unter Abgabe von Cineol, sodaß schließlich nur noch Resorcin vorhanden ist. Dieselbe Spaltung kann man wahrnehmen beim Erhitzen der Verbindung mit Wasser oder Petroläther[1], auch schon beim Auswaschen mit diesen Mitteln. Trocken und gut kristallisiert erhält man Cineolresorcin beim Umkristallisieren von 1 Teil Resorcin aus 10 Teilen Cineol (Baeyer u. Villiger, loc. cit.).

Zur weiteren Charakterisierung kann man die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme entstehende Cineolsäure heranziehen.

Dem Cineol kommen antiseptische Eigenschaften zu. Es findet in der Medizin sowohl äußerliche wie innerliche Anwendung, als wurmabtreibendes Mittel ist es aber nach H. Brüning[2]) wirkungslos. Toxische Wirkungen von Cineol oder Eucalyptusölen wurden nur nach dem Einnehmen größerer Mengen beobachtet. Cineol ist zum Sterilisieren von Catgut empfohlen worden[3].

Ascaridol.

$C_{10}H_{16}O_2$. Mol.-Gew. 168.

Das von Schimmel & Co.[4] im amerikanischen Wurmsamenöl aufgefundene Ascaridol hat nach Wallach[5] die nebenstehende Formel. Es besitzt einen widerlich betäubenden Geruch und unangenehmen Geschmack. $d_{15°}$ 1,0079; $\alpha_D - 4°14'$; $n_{D20°}$ 1,47431; Sdp. 83° (4 bis 5 mm); unter gewöhnlichem Druck läßt sich Ascaridol nicht destillieren, denn es zersetzt sich, schon ehe es den Siedepunkt erreicht, mit explosionsartiger Heftigkeit, die häufig von Feuererscheinung begleitet ist.

```
        CH3
        |
        C
H2C           CH
        O
        |
        O
H2C           CH
        C
        |
  H3C—CH—CH3
```

Bei der Oxydation mit Ferrosulfatlösung entsteht, wie E. K. Nelson[6] zeigte, ein Glykol $C_{10}H_{18}O_3$, das durch ein

[1] Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 32.

[2] Zeitschr. f. experiment. Path. u. Therap. 11 (1912), 154.

[3] Goris, Bull. Sciences pharmacolog. 23 (1916), 67.

[4] Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 112.

[5] Liebigs Annalen 392 (1912), 59.

[6] Journ. Americ. chem. Soc. 33 (1911), 1404.

bei 136 bis 137° schmelzendes Benzoat gekennzeichnet ist. Mit Permanganat oxydiert, liefert das Glykol zwei Säuren vom Smp. 116,5 bis 117° und von 186 bis 187°[1]. Letztere ist nach Wallach wahrscheinlich mit inaktiver α,α'-Methylisopropyl-α,α'-dioxyadipinsäure identisch.

Dem Ascaridol sind die wurmwidrigen Eigenschaften des amerikanischen Wurmsamenöls zuzuschreiben. Über die quantitative Bestimmung des Ascaridols siehe unter „Amerikanisches Wurmsamenöl".

Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen.

Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen treten häufig bei der Destillation solcher Pflanzenteile auf, die Eiweißkörper (Protoplasma) oder diesen ähnliche Substanzen in größerer Menge enthalten, so besonders bei der Verarbeitung frischer Kräuter oder Samen. Die leicht flüchtigen Verbindungen Ammoniak, Trimethylamin, Schwefelwasserstoff und Blausäure entweichen bei der Destillation zum größten Teil gasförmig; in kleineren Mengen lösen sie sich im überdestillierenden Wasser oder gehen mit den Bestandteilen des betreffenden ätherischen Öles, bei dessen Bereitung sie sich bilden, Verbindungen ein.

Ammoniakentwicklung findet bei der Destillation vieler Drogen statt, so z. B. bei der von Cubeben, Pfeffer, Piment, Ingwer u. a. Möslinger[2] fand Ammoniak in den Destillationswässern des Bärenklauöls.

Narkotisch riechende Basen beobachteten Schimmel & Co. bei Kümmelöl und den Ölen anderer Umbelliferenfrüchte[3] sowie bei Patchouliöl[4] und dem Öl von *Barosma pulchellum*[5].

---

[1] Journ. Americ. chem. Soc. 33 (1911), 1404.
[2] Liebigs Annalen 185 (1877), 37.
[3] Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.
[4] Ebenda April 1904, 73; April 1905, 62.
[5] Ebenda April 1909, 97.

Nitrile.

Blausäure.

Als Hauptvertreter der Nitrile ist das der Ameisensäure, die Blausäure, HCN, zu nennen. Ihr ungemein häufiges Vorkommen im Pflanzenreich läßt sich entweder durch die Annahme erklären, daß sie beim Aufbau von Eiweiß eine Rolle spielt oder ein Abbauprodukt von diesem darstellt[1]). Im Laufe der Zeit ist Blausäure in sehr vielen Fällen in Pflanzenteilen nachgewiesen; uns können an dieser Stelle nur diejenigen Pflanzen interessieren, die Blausäure in Verbindung oder zusammen mit einem ätherischen Öl, d. i. Benzaldehyd, liefern. Treten diese beiden Verbindungen zusammen auf, so ist wohl in fast allen Fällen die Blausäure in der Pflanze als Glucosid vorhanden gewesen.

Blausäure und Benzaldehyd liefern: *Pteris aquilina, Davallia brasiliensis, Panicum maximum, P. muticum, Ximenia americana, Hydrangea Lindleyana, H. Thunbergii, Amelanchier alnifolia, A. canadensis, A. vulgaris, Chamaemeles coriacea, Crataegus orientalis, C. oxyacantha, Eriobotrya japonica, Nuttallia cerasiformis, Osteomeles* spec., *Photinia arbutifolia, P. Benthamiana, P. serrulata, P. variabilis, Pirus americana, P. aria, P. aucuparia, P. cydonia, P. germanica, P. japonica, P. malus, P. mespilus, P. pinnatifida, P. ringo, P. spectabilis, P. torminalis, Prunus adenopoda, P. americana, P. amygdalus, P. alleghaniensis, P. armeniaca, P. avium, P. Besseyi, P. Capollin, P. caroliniana, P. cerasus, P. chamaecerasus, P. divaricata, P. domestica, P. javanica, P. laurocerasus, P. lusitanica, P. nana, P. occidentalis, P. padus, P. paniculata, P. pendula, P. pennsylvanica, P. puddum, P. serotina, P. sphaerocarpa, P. spinosa, P. subhirtella, P. undulata, P. virginiana, P. macrophylla, P. persica, Cormus foliosa, Cotoneaster affinis, C. bacillaris, C. buxifolia, C. Francheti, C. frigida, C. horizontalis, C. integerrima, C. microphylla, C. multiflora, C. panosa, C. thymaefolia, Peraphyllum ramosissimum, Hamalium tomentosum, Kageneckia angustifolia, K. oblonga, Exochorda Alberti, Kerria*

---

[1]) Rosenthaler, Biochem. Zeitschr. 134 (1922), 215, 225.

japonica, Neviusia alabamensis, Pygeum africanum, P. latifolium, P. pariflorum, Spiraea aruncus, S. japonica, S. Kneiffii, S. Lindleyana, S. prunifolia, S. sorbifolia, Rhodotypos kerrioides, Stranvaesia glaucescens, Indigofera galegoides, Vicia angustifolia, V. canadensis, V. hirsuta, V. macrocarpa, V. sativa, Corynocarpus laevigata, Schleicheria trijuga, Echinocarpus Sigun, Lucuma Bonplandia, L. mammosa, L. pomifera, L. multiflora, L. deliciosa, Memecylon spec., *Chrysophyllum* spec., *Meremia latifolia, Ipomoea dissecta, I. sinuata, I. vitifolia, Gymnema latifolium, Linaria stricta, Sambucus nigra, S. ebulus, Plectronia dicocca, Chardinia xeranthemoides, Xeranthemum annuum, X. cylindricum, Centaurea aspera, Anacyclus officinarum* und *A. pedunculatus.*

Der Nachweis der Blausäure kann in der gewöhnlichen Weise durch die Berlinerblau-Reaktion erfolgen. Das zu untersuchende Pflanzengewebe wird zerrieben, mit Wasser eingemaischt, mazeriert, mit Schwefelsäure angesäuert und destilliert. Um alle Blausäure überzutreiben, ist oft eine mehrstündige Destillation erforderlich[1]). Eine kleine Menge des Destillats wird mit ein paar Tropfen Natronlauge durchgeschüttelt, sodann werden einige Tropfen oxydhaltiger Eisenvitriollösung hinzugefügt und nach abermaligem kräftigem Durchschütteln wird die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach erfolgter Lösung des Eisenoxyduloxydniederschlags tritt bei Gegenwart von Blausäure der charakteristische blaue Niederschlag von Berlinerblau auf.

Zur schnellen Orientierung über den etwaigen Blausäuregehalt einer Pflanze läßt sich eine Beobachtung von Mirande[2]) verwerten, wonach aus Pflanzen, die komplexe Blausäureverbindungen enthalten, bei der Einwirkung von Anaestheticis Blausäure frei wird, die man am besten mit Natriumpikratpapier[3]), das durch Blausäure rot gefärbt wird, nachweist.

Ein anderes Verfahren ist von Rosenthaler[4]) vorgeschlagen worden, das auf der Umsetzung von Blausäure mit Jod zu Jodwasserstoff und Jodcyan beruht. Man gibt zu einer Anschüttlung von Stärkekörnchen mit Wasser etwas Jodlösung und läßt auf die blaue Anschüttlung ein wenig von dem zu untersuchenden Pflanzenbrei wirken. Nach kurzer Zeit werden die Stärke-

---

[1]) Alsberg u. Black, Chem. Zentralbl. **1922**, II. 502.

[2]) Compt. rend. **149** (1909), 140.

[3]) Guignard, ebenda **142** (1906), 552.

[4]) Schweiz. Apoth.-Ztg. **60** (1922), 477.

körnchen entfärbt, wenn Blausäure vorhanden ist. Da auch andere in den Pflanzen vorhandene flüchtige Stoffe, z. B. ätherische Öle, Jod zu addieren vermögen, so empfiehlt es sich, das trockene Pflanzenmaterial vor der Untersuchung mit Äther zu behandeln.

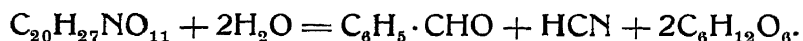
Um Spuren von Blausäure in Pflanzen nachzuweisen, leitet man mehrere Stunden einen starken Luftstrom durch den Pflanzenbrei und treibt die Blausäure in eine Lösung von Quecksilberchlorid über. Aus dieser Lösung wird die Blausäure dann durch Zusatz von Jodkalium und Durchleiten von Kohlensäure oder Erhitzen mit Natriumbicarbonat frei gemacht. Wichtig ist beim Nachweis so geringer Mengen Blausäure, daß man jede Erwärmung der Pflanzenteile vermeidet, da Nitrate oder Nitrite in Gegenwart von Pflanzensäuren mit Kohlenhydraten oder andern oxydablen Stoffen in der Wärme Spuren von Blausäure bilden.

Zum Nachweis von Blausäure in mikroskopischen Schnitten scheint das Verfahren mit Stärkekörnchen und Jod brauchbar zu sein. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Einwirkung der Enzyme auf Glucoside nicht gehindert wird, so daß auch als Glucosid vorhandene Blausäure[1]) nachgewiesen werden kann.

Über die quantitative Blausäurebestimmung vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Die Blausäure ist in den betreffenden Pflanzenteilen meist nicht frei, sondern in Form von Glucosiden enthalten, von denen das Amygdalin am häufigsten vorkommt.

Das Amygdalin ist in den Pflanzen von dem Enzym Emulsin begleitet, das bei Gegenwart von Wasser die Spaltung in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure bewirkt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5 \cdot CHO + HCN + 2C_6H_{12}O_6.$$

In neuerer Zeit hat man sich viel mit dem Amygdalin und seiner Hydrolyse durch Emulsin beschäftigt. Die ziemlich komplizierten Verhältnisse können hier aber nicht besprochen werden, weshalb auf die Originalliteratur[2]) verwiesen wird.

---

[1]) Über die Empfindlichkeit der verschiedenen Blausäureaktionen vgl. Anderson, Journ. Soc. chem. Industry **36** (1917), 195 und Kolthoff, Pharm. Weekblad **54** (1917), 1157; Apotheker-Ztg. **32** (1917), 529; Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 108.

[2]) Van Rijn, Die Glycoside, Berlin 1900; Walker, Journ. chem. Soc. **83** (1903), 472; Dakin, Journ. chem. Soc. **85** (1904), 1512; Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **26** (1907), 5; Caldwell u. Courtauld, Journ. chem. Soc. **91** (1907), 666, 671; Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **26** (1907), 194, 198; Arch. der Pharm. **245** (1907), 638, 641; Feist, ebenda **246** (1908), 206, 509; Rosenthaler, ebenda 365; Auld, Journ. chem. Soc. **93** (1908), 1251, 1276; Rosenthaler, Arch. der Pharm. **246** (1908), 710; Biochem. Zeitschr. **14** (1908), 238; **17** (1909), 257; Auld, Journ. chem. Soc.

Außer Amygdalin sind noch viele andere Glucoside bekannt, die alle bei der Hydrolyse Blausäure liefern, es sind: Corynocarpin, Dhurrin, Gynocardin, Laurocerasin, Linamarin (= Phaseolunatin), Lotusin, Manihotoxin, Prulaurasin, Prunasin, Sambunigrin und Vicianin.

Weitere in ätherischen Ölen vorkommende Nitrile sind die der Phenylessigsäure, der Phenylpropionsäure und der Vinylessigsäure.

Phenylessigsäurenitril, Benzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, bildet nach A. W. Hofmann den Hauptbestandteil des Kapuzinerkressenöls[1]) sowie des Öles von *Lepidium sativum*[2]) und ist außerdem wahrscheinlich auch im Neroliöl enthalten.

Gadamer[3]) stellte später fest, daß Hofmanns Beobachtung für Kapuzinerkressenöl nur bedingt richtig ist. Der eigentliche Hauptbestandteil dieses Öles ist nämlich Benzylsenföl, und nur bei unzweckmäßiger Arbeitsweise bildet sich das als Zersetzungsprodukt aufzufassende Phenylessigsäurenitril. (Näheres hierüber vgl. bei Kapuzinerkressenöl.)

Phenylessigsäurenitril siedet bei 231 bis 232° und hat bei 18° das spezifische Gewicht 1,0146. Durch Verseifen geht es in Phenylessigsäure (Smp. 77°) über.

---

95 (1909), 927; Feist, Arch. der Pharm. 247 (1909), 226, 542; Bourquelot, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 29 (1909), 576; Tutin, Journ. chem. Soc. 95 (1909), 663; Walker u. Krieble, ebenda 1369, 1437; Rosenthaler, Arch. der Pharm. 248 (1910), 105, 534; 250 (1912), 298; 251 (1913), 56, 85; 263 (1925), 563; Schweiz. Apoth.-Ztg. 60 (1922) vom 14. 9.; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 57 (1919), 571; Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 30 (1920), 13; Krieble, Journ. Americ. chem. Soc. 34 (1912), 72; Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VII. 6 (1912), 246; Armstrong u. Horton, Chem. Zentralbl. 1912, II. 1292; Bredig u. Fiske, Biochem. Zeitschr. 46 (1912), 7; Bridel, Journ. de Pharm. et Chim. VII. 7 (1913), 27, 65; E. Fischer u. Bergmann, Berl. Berichte 50 (1917), 1047; Bau, Chem. Zentralbl. 1917, I. 1101; Bourquelot, Journ. de Pharm. et Chim. VII. 17 (1918), 359; Karrer, Nägeli u. Lang, Helvet. chim. acta 3 (1920), 573; Kuhn, Berl. Berichte 56 (1923), 857; Kuhn u. Sobotka, ebenda 57 (1924), 1767; C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen. 5. Aufl. Leipzig 1924.

[1]) Berl. Berichte 7 (1874), 518.

[2]) Ebenda 1293.

[3]) Arch. der Pharm. 237 (1899), 111.

Phenylpropionsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, ist der wesentliche Bestandteil des Brunnenkressenöls *(Nasturtium officinale)*[1]. Es siedet bei 261° und läßt sich durch Alkali in die bei 47° schmelzende Phenylpropionsäure überführen.

Vinylessigsäure(Crotonsäure)nitril, Allylcyanid,
$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CN$,
ist stets spurenweise im Senföl[2] enthalten, kann aber, besonders bei sorgloser Fabrikation, hierin auch in größerer Menge als Zersetzungsprodukt von Isothiocyanallyl auftreten. Da Cyanallyl sehr leicht ist ($d_{17,5°}$ 0,835), so würde sich ein größerer Gehalt des Senföls an dieser Verbindung durch Abnahme des spezifischen Gewichts verraten.

Nitroverbindungen.

Nitrobenzol.

$C_6H_5 \cdot NO_2$. Mol.-Gew. 123.

Diese unter dem Namen Mirbanöl bekannte Verbindung, die in gewaltigen Mengen, hauptsächlich für die Teerfarbenindustrie, hergestellt wird, spielt auch in der Parfümerie und der Seifenindustrie eine Rolle als billiges Ersatzmittel für Bittermandelöl. Die Beschaffenheit des Präparats ist von der Reinheit des angewandten Benzols abhängig; in der Riechstoffindustrie wird nur das sogenannte leichte Nitrobenzol (spez. Gew. 1,2) verwendet, das man, wenn notwendig, noch durch Destillation über Natriumhydroxyd von den letzten Verunreinigungen befreien kann.

Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, mit der Zeit dunkler werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch dem des Bittermandelöls ähnlich ist. Es ist nur wenig löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Benzol usw. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. In der Kälte erstarrt es

---

[1] A. W. Hofmann, loc. cit. 250.

[2] Seine Anwesenheit in einem indischen Senföl wurde durch eine Untersuchung wahrscheinlich gemacht. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 113.

und schmilzt nach Linebarger[1]) wieder bei + 3,6°. Friswell[2]) gibt folgende Eigenschaften an:

Erstp. + 5°, Sdp. 209° (korr., 760 mm), $d_{4°}^{1,5°}$ (fest) 1,3440, $d_{4°}^{3,8°}$ (flüssig) 1,2220, $d_{4°}^{13°}$ 1,2116.

An Handelspräparaten wurde von Schimmel & Co. gefunden: Erstp. + 5,5°, Smp. + 5,6°, Sdp. 208 bis 209° (741 mm), $d_{15°}$ 1,20 bis 1,21, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,552 bis 1,553, löslich in 1 Vol. 90%igen und in etwa 4,5 Vol. 80%igen Alkohols.

Für die Beurteilung der Reinheit eines Nitrobenzols ist der Erstarrungspunkt maßgebend, dessen Bestimmung man in dem bei der Prüfung von Anethol usw. verwendeten Apparat (siehe im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle") ausführt. Man kühlt das zu untersuchende Präparat auf 0° ab und impft mit etwas festem Nitrobenzol. Der Erstarrungspunkt einer guten Handelsware liegt zwischen + 5 und + 6°[3]).

Mit Hilfe der Erstarrungspunkts-Bestimmung haben Simpson und Jones[4]) ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem es möglich sein soll, den Prozentgehalt eines Mirbanöls an reinem Nitrobenzol quantitativ festzustellen. Da keinerlei Urteile von anderer Seite über die Brauchbarkeit dieser Methode vorliegen, so sei hier nur auf sie hingewiesen.

Ein gutes, zum Parfümieren von Seifen brauchbares Nitrobenzol muß „seifenecht" sein, d. h. beim Kochen mit 15%iger Kalilauge darf es diese nicht färben. Eine Gelb- bis Braunfärbung der Kalilauge deutet auf die Gegenwart anderer Nitroprodukte (Nitrotoluol) hin. Zur Ausführung der Probe werden 2 bis 3 ccm Nitrobenzol in einem weiten Reagensglas mit der doppelten Menge Kalilauge 2 Minuten lang im lebhaften Sieden erhalten, wobei ein Eindampfen der Flüssigkeit zu vermeiden ist. Während des Kochens muß man gleichzeitig etwas schütteln, da die Flüssigkeit sonst leicht herausgeschleudert wird.

Die beim Kochen nicht probehaltigen Nitrobenzols auftretende Gelb- bis Braunfärbung verschwindet allmählich beim Erkalten und tritt bei nochmaligem Kochen nicht mehr ein.

Um Nitrobenzol nachzuweisen, reduziert man es mit Zinn und Salzsäure oder Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Anilin.

---

[1]) Americ. chem. Journ. 18 (1896), 437.

[2]) Journ. chem. Soc. 71 (1897), 1011.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 99.

[4]) Journ. Soc. chem. Industry 38 (1919), T. 325.

Letzteres erkennt man leicht daran, daß seine wäßrige Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Chlorkalklösung violett gefärbt wird, und daß die mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung auf Zusatz von Kaliumbichromat einen dunkelgrünen bis schwarzen Niederschlag gibt, der sich in siedendem Wasser oder in Weingeist mit blaugrüner Farbe löst. Die erstgenannte Reaktion ist empfindlicher.

Quantitativ läßt sich das Nitrobenzol bestimmen, indem man das durch Reduktion erhaltene Anilin mit Bromwasser titriert[1]).

Nitrobenzol ist ein starkes Gift; es sind Fälle bekannt, wo 20, ja sogar 7 bis 8 Tropfen den Tod verursachten[2]). Schon die Berührung der Haut mit Nitrobenzol kann gefährlich werden.

In einem Artikel über das Nitrobenzol als Gift im Gewerbe und zu verbrecherischen Zwecken beschreibt J. R. Spinner[3]) zahlreiche durch diesen gefährlichen Körper verursachte Vergiftungsfälle. Das Nitrobenzol gelangt auf drei verschiedenen Wegen in den Körper, durch den Mund, durch die Lungen und durch die Haut. Die Gefährlichkeit der Nitrobenzolaufnahme durch die Haut wird vielfach verkannt. Sie erfolgt aber überall da, wo Nitrobenzol als Zusatz zu andern Stoffen gebraucht wird, die auf der Haut Anwendung finden, wo Massen mit den Händen bearbeitet werden, die Nitrobenzol enthalten, wenn Gegenstände, die mit der Haut in Berührung kommen, wie namentlich die Schuhe, mit nitrobenzolhaltigen Ledermitteln, Crèmes, Schmieren, Wichsen, behandelt werden. Zu Unrecht steht Nitrobenzol in dem Rufe eines Abortivums.

Künstlicher Moschus.

Der natürliche Moschus verdankt seinen Geruch einem Muskon genannten Keton $C_{16}H_{30}O$, das auf Seite 594 beschrieben worden ist. Etwas ganz anderes ist nun der sogenannte künstliche Moschus. Zwischen ihm und dem Naturprodukt besteht nur eine gewisse Ähnlichkeit der Gerüche, wie man sie häufiger beobachten kann, so z. B. zwischen Nitrobenzol und Bittermandelöl. Im einen wie im andern Falle ist das Ersatzmittel chemisch völlig verschieden von dem betreffenden Naturprodukt und gibt daher auch dessen Geruch nur bis zu einem gewissen Grade richtig wieder. Gegenwärtig kennt man eine ganze Anzahl von moschusartig riechenden Verbindungen, die größtenteils hochnitrierte tert.-Butyltoluole und

---

[1]) Tellera, Chem. Zentralbl. **1925**, I. 554.

[2]) Kobert, Lehrbuch der Intoxicationen. Bd. II, S. 799. Stuttgart 1906.

[3]) Pharm. Zentralh. **54** (1913), 871.

tert.-Butylxylole sind oder zu diesen in naher Beziehung stehen. Charakteristisch für diese Verbindungen ist die tertiäre Butylgruppe (die eventuell auch durch die Isobutylgruppe ersetzt werden kann); treten an ihre Stelle andere Gruppen, so entstehen nur schwach oder gar nicht nach Moschus riechende Körper[1]). Durch besonders starken Moschusgeruch zeichnen sich im allgemeinen die Verbindungen mit zwei oder drei Nitrogruppen aus, auch kann unbeschadet der Geruchsstärke eine der drei Nitrogruppen durch die Cyangruppe, Aldehydgruppe, Halogen oder einen Säurerest vertreten sein; je nachdem eine derartige Gruppe eingetreten ist, spricht man von Cyanidmoschus, Aldehydmoschus, Halogenmoschus und Ketonmoschus.

Für praktischen Gebrauch kommen von den vielen moschusartig riechenden Verbindungen gegenwärtig nur drei in Betracht: der Xylol-, der Keton- und der Ambrettemoschus.

1. Xylolmoschus, Trinitro-tert.-butyl-m-xylol, $C_{12}H_{15}O_6N_3$; $C_6(CH_3)_2[C(CH_3)_3](NO_2)_3$. Man erhält ihn durch Kondensation von Isobutylchlorid und m-Xylol mittels Aluminiumchlorid und Nitrieren des Reaktionsproduktes. Bei der Kondensation findet eine Umlagerung der Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe statt. Er bildet gelblich-weiße Nadeln, die bei 105 bis 106°[2]) bzw. bei 112 bis 113° schmelzen.

Diese verschiedenen Schmelzpunkte beruhen nach W. Treff[3]) wahrscheinlich darauf, daß der Xylolmoschus in zwei verschiedenen Kristallformen existiert. Beide sind ineinander überführbar. Beim Umkristallisieren aus Spiritus erhält man bald die niedriger-, bald die höherschmelzende Modifikation. Wird als Kristallisationsmittel Benzin, Äther, Benzol oder Toluol genommen, so schmilzt die Verbindung bei 112 bis 113°. Erhitzt man einen bei 105° schmelzenden Xylolmoschus (der meist erst bei 112 bis 113° klar geschmolzen ist), nach dem Erkalten und Erstarren nochmals, so schmilzt er jetzt erst bei 112 bis 113°. Reclaire[4]) empfiehlt, den Xylolmoschus vor der Schmelzpunktbestimmung zu pulvern und im Exsiccator zu trocknen, um konstante Werte zu erhalten.

---

[1]) Vgl. hierzu Baur, Berl. Berichte **24** (1891), 2832; **31** (1898), 1344; Baur u. Bischler, ebenda **32** (1899), 3647; Baur, ebenda **33** (1900), 2567; Fisch, Parfum. moderne **12** (1919), 129; Perfum. Record **12** (1921), 222; Noelting, Der künstliche Moschus. Chimie et Industrie **6** (1921), 719; Chem. Zentralbl. **1922**, II. 750; Battegay u. Kappeler, Bull. Soc. chim. IV. **35** (1924), 683, 989.

[2]) Ellis, Perfum. Record **11** (1920), 396.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **39** (1926), 1307.

[4]) Deutsche Parf.-Ztg. **12** (1926), 333.

2. Ketonmoschus, Dinitro-tert.-butyl-acetyl-m-xylol, $C_{14}H_{18}O_5N_2$; $C_6(CH_3)_2[C(CH_3)_3](NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Smp. 136 bis 137°, löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw., schwieriger in Ligroin und 60 %iger Essigsäure. Er bildet sich durch Kondensieren von Acetylchlorid mit tert.-Butyl-m-Xylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Nitrieren des entstehenden Kondensationsprodukts.

3. Ambrettemoschus, Dinitro-isobutyl-m-kresolmethyläther, $C_{12}H_{16}O_5N_2$,

$$C_6H(CH_3)(OCH_3)(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2,$$

Smp. 84 bis 86°.

Von weiteren Moschuspräparaten seien folgende erwähnt:

Trinitro-tert.-butyltoluol, $C_6H(CH_3)[C(CH_3)_3](NO_2)_3$, hat insofern ein besonderes Interesse, als es die zuerst (unter dem Namen „Tonquinol" und „Musc Baur") in den Handel gebrachte moschusartig riechende Verbindung ist. Kristallisiert aus Alkohol in gelblichweißen Nadeln, die bei 96 bis 97° schmelzen.

Trinitro-tert.-butyläthylbenzol,

$$C_6H(C_2H_5)[C(CH_3)_3](NO_2)_3,$$

soll sich in Alkohol leicht lösen und deshalb schwer kristallisiert zu erhalten sein.

Dinitro-tert.-butyljodxylol, $C_6J(CH_3)_2[C(CH_3)_3](NO_2)_2$, entsteht beim Nitrieren von tert.-Butyljodxylol und bildet gelbe, bei 105° schmelzende Kristalle.

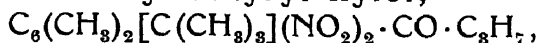
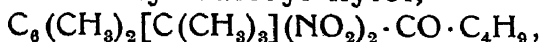
Dinitro-tert.-butylxylylcyanid, Cyanidmoschus,

$$C_6(CH_3)_2CN[C(CH_3)_3](NO_2)_2.$$

Prismatische Kristalle vom Smp. 110°.

Dinitro-tert.-butylxylylaldehyd, Aldehydmoschus, $C_6(CH_3)_2[C(CH_3)_3](NO_2)_2 \cdot CHO$, löslich in Alkohol und Benzol, kristallisiert aus Ligroin in tafelförmigen, schwach gelben Kristallen vom Smp. 112°.

Dinitro-tert.-butyl-acetyltoluol, Methyldinitrobutyltolylketon, $C_6H(CH_3)[C(CH_3)_3](NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, breite Nadeln vom Smp. 131°.

Dinitro-tert.-butyl-butyryl-xylol,
$C_6(CH_3)_2[C(CH_3)_3](NO_2)_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$,
ist das Propylketon des Dinitro-tert.-butylxylols, Smp. 128°.

Dinitro-tert.-butyl-valeryl-xylol,
$C_6(CH_3)_2[C(CH_3)_3](NO_2)_2 \cdot CO \cdot C_4H_9$,
bildet, aus Alkohol umkristallisiert, lange, schwach gelbe Nadeln vom Smp. 151°.

Der künstliche Moschus löst sich nicht in Wasser und ist im allgemeinen auch nur schwer löslich in Alkohol. Als geeignetes Lösungsmittel zur Herstellung haltbarer, relativ konzentrierter Lösungen sind Cinnamein und Benzylbenzoat empfohlen worden. Nach Koehler[1]) nimmt dieses von Moschus „Baur" und Ketonmoschus bei gelindem Erwärmen bis zu 20 % auf und hält sie selbst bei + 10° noch in Lösung; auch auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol tritt keine Ausscheidung ein. Mann[2]) will sogar mit Cinnamein 50 %ige haltbare Lösungen erhalten haben. Nach Schimmel & Co.[3]) besitzen beide Lösungsmittel ziemlich dasselbe Lösungsvermögen, Benzylbenzoat eher noch ein etwas größeres als Cinnamein. Jedenfalls kommt es hierbei auch darauf an, was für ein Moschusprodukt verwendet wird.

Verfälscht wird der künstliche Moschus häufig mit Acetanilid; früher kamen sogar als „Moschus Baur" Präparate in den Handel, die nach eigener Angabe der Fabrikanten zu 90 % aus Antifebrin bestanden. Auch Verfälschungen mit Zimtsäure sind beobachtet worden. Die genannten Zusätze können schon durch Behandeln mit heißem Wasser von dem darin unlöslichen Moschus getrennt werden, andere werden sich durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol zu erkennen geben, in dem, wie gesagt, die künstlichen Moschusprodukte ziemlich schwer löslich sind. Antifebrin kann durch die Isonitril- und Essigsäurereaktion charakterisiert werden.

---

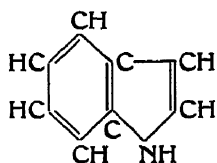
[1]) Pharm. Ztg. 49 (1904), 1083.

[2]) Seifensieder-Ztg. u. Revue über die Harz-, Fett- u. Ölindustrie 32 (1905), 112; Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 123.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 124.

Amido- und Imidoverbindungen.

Indol.

C_8H_7N. Mol.-Gew. 117.

Indol, dessen Vorkommen im tierischen Organismus als Produkt der Darmverdauung schon seit langem bekannt ist, und von dem man weiß, daß es vielfach von Bakterien aus eiweißhaltigem Substrat[1]) gebildet wird, ist erst neuerdings bei Phanerogamen beobachtet worden, und zwar zuerst von Hesse[2]) als Bestandteil des Jasminblütenöls, ferner im Neroliöl.

CH
HC C—CH
HC C CH
CH NH

Außerdem hat man es in verschiedenen Pflanzenteilen (meist nur durch Farbreaktionen) nachgewiesen, häufig in besonders wohlriechenden Blüten, und zwar von *Caladium*-Arten[1]), in Jonquillenblüten, Goldlack, Blüten von *Robinia pseudacacia,* Blüten der *Citrus*-Arten: *C. aurantium, decumana, japonica, limonum, nobilis, trifoliata, medica, limetta*[2]), Blüten von *Murraya exotica*[3]), *Hevea brasiliensis*[4]), *Visnea mocanera*[5]), *Coffea liberica, C. robusta, C. abeocuta*[4]) und *Randia formosana,* ferner im Holz von *Celtis reticulosa.*

Indol bildet glänzende, weiße Blättchen, die sich aber unter dem Einfluß von Licht und Luft sehr bald dunkel färben. Der Smp. liegt bei 52°, der Sdp. bei 253 bis 254° (korr.). Es löst sich leicht in heißem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das gewöhnliche Handelsprodukt hat einen äußerst widerwärtigen, fäkalartigen Geruch; erst nach sorgfältiger Reinigung erhält man ein Präparat, dessen Geruch nicht gerade unangenehm ist und besonders in der Verdünnung blumigen Charakter zeigt.

---

1) Czapek, Biochemie der Pflanzen, II. Aufl. Bd. 3, S. 356.
2) Berl. Berichte 32 (1899), 2612.
3) Weehuizen, Pharm. Weekblad 45 (1908), 1325.
4) Sack, ebenda 48 (1911), 307, 775.
5) Borzi, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei Roma V. 13. I (1904), 372.

Lösungen von Oxalsäure[1]) oder von p-Dimethylaminobenzaldehyd[2]) werden von Indol rot, ein mit konz. Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird kirschrot gefärbt. Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Indol mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumbisulfit entsteht ein Hydrosulfonsäurederivat, das, aus Methylalkohol umkristallisiert, aus weißen, seideglänzenden Blättchen besteht[3]).

Zur Isolierung des Indols ist das Pikrat (lange, rote, stark glänzende Nadeln) am besten geeignet. Hesse[4]) gibt für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indols folgende Vorschrift:

Das rohe Blütenöl wird mit etwa 10 % Pikrinsäure versetzt und bis zur Auflösung des beim Zusatz der Pikrinsäure entstehenden Niederschlages auf etwa 50 bis 60° erwärmt. Zu der erkalteten Lösung, aus der sich ein reichlicher Niederschlag von Indolpikrat abscheidet, wird ein großer Überschuß von Petroläther gesetzt, wobei ein aus Indolpikrat und dem größten Teil der unverbrauchten Pikrinsäure bestehender, kristallinischer, je nach dem Gehalt an Indolpikrat mehr oder weniger rot gefärbter Niederschlag ausgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Petroläther gewaschen, mit Ammoniak oder Sodalösung erwärmt, die Lösung nach dem Erkalten mit Äther extrahiert und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdämpfen destilliert. Man erhält dadurch das gesamte, im Blütenöl befindliche Indol in fast reinem Zustande.

Den Nachweis von Indol in Blüten kann man nach Weehuizen[5]) so führen, daß man die zerquetschten Blüten etwa 5 Minuten lang mit Alkohol extrahiert und im Filtrat etwas Vanillin oder p-Dimethylaminobenzaldehyd löst, worauf nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure die charakteristischen roten Färbungen auftreten. Da nun Phloroglucin auch diese Farbreaktion gibt,

---

[1]) Borzi, loc. cit.; Verschaffelt, Rec. trav. bot. Néerland. 1 (1904). Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 121.

[2]) Weehuizen, Pharm. Weekblad **45** (1908), 1325; Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1747; Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. **47** (1906), 15; Gautier u. Nogier, Compt. rend. Soc. biol. vom 19. Dez. 1908, Ref. Bull. Soc. chim. IV. **5** (1909), 256. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 142 und Oktober **1909**, 213.

[3]) Hesse, loc. cit. 2615.

[4]) Loc. cit. 2612.

[5]) Loc. cit.

so muß man, wenn die Gegenwart von Phloroglucin vermutet wird, so verfahren, daß Filtrierpapier oder Glaswolle, die mit einer 1 %igen Lösung von Vanillin in einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und konz. Salzsäure getränkt sind, längere Zeit dem von den Blüten ausgeatmetem Duft ausgesetzt werden. Durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur tritt dann die Rotfärbung auf.

Skatol.

C_9H_9N. Mol.-Gew. 131.

Skatol (β-Methylindol) ist im Zibet[1]) und im Holz von *Celtis reticulosa* und *C. Durandii*[2]) sowie in dem „*Pisi*" genannten Holz von *Nectandra*-Arten[3]) nachgewiesen worden. Es bildet weiße, bei 95° schmelzende und bei 265 bis 266° siedende Blättchen von starkem Fäkalgeruch. Das Chlorhydrat, $2\,C_9H_9N \cdot HCl$, schmilzt bei 167 bis 168°, die Pikrinsäureverbindung kristallisiert aus Benzol in dunkelroten, glänzenden Nadeln vom Smp. 172 bis 173°[4]). Die Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd wird durch Skatol blau gefärbt[5]).

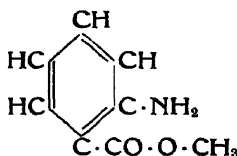
CH / HC C—C·CH₃ / HC CH / C / CH NH

Skatol findet, ebenso wie Indol, Verwendung bei der Herstellung künstlicher Blumengerüche.

Anthranilsäuremethylester.

$C_8H_9O_2N$. Mol.-Gew. 151.

Zu den basischen Bestandteilen ätherischer Öle zählt der Anthranilsäuremethylester, der im Jahre 1894 von H. Walbaum im Neroliöl entdeckt und später im Tuberosenöl, Jonquillenblütenöl, Champacablütenöl (?), Ylang-Ylangöl, Goldlacköl, Öl von *Robinia pseudacacia*, spanischen Orangenblütenöl, süßen Pomeranzenschalenöl, westindischen Limettöl (?), Bergamott-

CH / HC CH / HC C·NH₂ / C·CO·O·CH₃

[1]) Walbaum, Berl. Berichte **33** (1900), 1903.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 80; April **1914**, 124.

[3]) Sack, Pharm. Weekblad **48** (1911), 307; Chem. Zentralbl. **1911**, I, 1367.

[4]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[5]) Weehuizen, Pharm. Weekblad **45** (1908), 1325. — Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. **47** (1906), 25. — Gautier u. Nogier, Compt. rend. Soc. biol. vom 19. Dez. 1908; Ref. Bull. Soc. chim. IV. **5** (1909), 256. — Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 142; Oktober **1909**, 213.

blätteröl, im Traubensaft von *Vitis labrusca*[1]), Jasminblütenöl und Gardeniaöl nachgewiesen wurde. Nach dem Geruch zu schließen, müssen auch die Blüten von *Lathyrus odoratus, Philadelphus coronarius* und von verschiedenen Äpfelsorten den Ester enthalten. Synthetisch läßt er sich leicht gewinnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von Anthranilsäure.

Anthranilsäuremethylester bildet große, flächenreiche Kristalle, die in festem Zustande und in Lösung, besonders in alkoholischer, prachtvoll blau fluoreszieren. Einmal geschmolzen, bleibt er selbst bei niedriger Temperatur lange Zeit flüssig. Der Geruch des unverdünnten Esters ist nicht sehr lieblich, aber ganz charakteristisch; im verdünnten Zustande erinnert er an den Duft der Orangenblüte. Die Konstanten der aus Neroliöl isolierten Verbindung sind:

Erstp. 24°, Smp. 24 bis 25°, Sdp. 132° (14 mm), $d_{15°}$ 1,168 (überschmolzen)[2]).

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich löslich in Wasser und flüchtig mit Wasserdampf.

Von Derivaten sind zu nennen das Pikrat, gelbe Nadeln vom Smp. 103,5 bis 104°[3]), das Benzoat, Smp. 99 bis 100°[4]) oder 100 bis 102°[5]), sowie das Thiophenylketotetrahydrochinazolin, das sich quantitativ beim Erhitzen von Anthranilsäuremethylester mit Phenylsenföl auf 100 bis 120° bildet. Die Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge, sehr schwer in Alkohol, schmilzt oberhalb 300° und sublimiert schon bei 160 bis 170°.

Aus den ätherischen Ölen läßt sich der Ester leicht isolieren durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein in der Kälte auskristallisierendes Sulfat entsteht, das durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und durch Soda wieder zerlegt werden kann[6]).

---

[1]) Power u. Chesnut, Journ. of Agricult. research 23 (1923), 47; Bericht von Schimmel & Co. 1923, 20. — Journ. Americ. chem. Soc. 43 (1921), 1741.

[2]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 59 (1899), 352.

[3]) Freundler, Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 882. Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde gefunden 105 bis 106°.

[4]) Erdmann, Berl. Berichte 32 (1899), 1216.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 81.

[6]) Walbaum, loc. cit.

Hesse und Zeitschel[1]) benutzen dieses Sulfat zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäureesters, indem sie folgendermaßen verfahren: Etwa 25 g des betreffenden Öles werden in 2 bis 3 Teilen trocknem Äther gelöst, die Lösung wird in einer Kältemischung auf mindestens 0° abgekühlt und dann unter stetem Umrühren tropfenweise ein kaltes Gemisch von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 5 Volumen Äther zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht[2]). Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und bis zur Geruchlosigkeit mit trocknem Äther ausgewaschen, sodann löst man ihn in Wasser, event. unter Zusatz von etwas Alkohol, und titriert, ohne vorher zu filtrieren[3]), mit Halbnormal-Kalilauge. Werden bei Anwendung von s g Öl a ccm Lauge verbraucht, so ist der Prozentgehalt des Öls an Anthranilsäuremethylester

$$\frac{a \cdot 3{,}775}{s}.$$

Die Lösung wird nun mit überschüssiger Halbnormal-Kalilauge versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die nicht zur Verseifung gebrauchte Lauge wird mit Halbnormal-Schwefelsäure zurücktitriert. Der Prozentgehalt an Ester berechnet sich aus der Formel:

$$\frac{b \cdot 7{,}55}{s},$$

wo b die zur Verseifung gebrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge bedeutet. a muß doppelt so groß sein wie b.

Bei dieser Methode werden neben Anthranilsäuremethylester auch andere basische Verbindungen (Methylanthranilsäuremethylester) mitbestimmt.

Zur Vermeidung dessen hat E. Erdmann[4]) ein anderes Verfahren vorgeschlagen, bei dem er die Eigenschaft des Anthranilsäuremethylesters verwertet, als primäre aromatische Base Azofarbstoffe zu bilden. Der Ester

---

[1]) Berl. Berichte **34** (1901), 296.

[2]) Nach Laloue (Bericht von Roure Bertrand Fils April **1910**, 53; Bull. Soc. chim. IV. **7** [1910], 1101) ist es zur Schonung der andern Ölbestandteile vorteilhaft, das Öl mit 6 Vol. Äther zu verdünnen und die Fällung dann bei —4° vorzunehmen. Aus demselben Grunde soll auch das Filtrat mit Eiswasser gekühlt werden.

[3]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. **64** (1901), 246. Anm.

[4]) Berl. Berichte **35** (1902), 24.

wird aus dem ätherischen Öl mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung mit einer 5 %igen Natriumnitritlösung diazotiert und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphthol (0,5 g β-Naphthol in 0,5 ccm Natronlauge [mindestens 30 %ig] und 150 ccm Wasser unter Zusatz von 15 g kohlensaurem Natron gelöst) titriert. Der dabei entstehende Farbstoff fällt unlöslich aus, und durch Tüpfelproben läßt sich der Endpunkt der Reaktion genau erkennen. Nach Hesse und Zeitschel[1]) hat das Erdmannsche Verfahren den Nachteil, daß die Isolierung des Esters aus dem Öl nicht quantitativ ist.

Scott[2]) kam bei der Nachprüfung zu folgendem Ergebnis: 1. Übereinstimmende Resultate wurden nur erhalten, wenn die Menge des vorhandenen Alkalis gleich der theoretisch notwendigen war oder nur einen geringen Überschuß darstellte. Der durch die Löslichkeit des Farbstoffes in der alkalischen Lösung verursachte Fehler war am kleinsten bei der Verwendung von Natriumbicarbonat an Stelle von Natriumcarbonat oder Natronlauge. Ganz vermieden wurde der Fehler, wenn man eine 0,2 %ige α- oder β-Naphthollösung in 30 %igem Äthylalkohol verwendete. 2. Mit einer bestimmten Menge β-Naphtol reagierten etwa 5 % mehr als die theoretische Menge diazotiertes Methylanthranilat, für α-Naphthol wurde annähernd die berechnete Menge gebraucht. 3. Diazotierte man zu langsam, so verbanden sich sowohl α- wie β-Naphthol mit übermäßig großen Mengen Methylanthranilat. Während Erdmann eine Zeitspanne von 10 Minuten für das Diazotieren gestattet, sollte nach Scott 1 Minute genügen. 4. Scharfe Endpunkte der Reaktion wurden nur erhalten mit ziemlich starken Methylanthranilatlösungen, 0,5 g Methylanthranilat war das Minimum der genau titrierbaren Menge. 5. Die Titration erwies sich als mühsam und zeitraubend.

Um kleinste Mengen Methylanthranilat zu bestimmen, bediente sich Scott einer als Standard dienenden Farbskala, die er auf folgende Weise erhielt: 0,000005, 0,00001 usw. bis 0,00025 g reinstes Methylanthranilat wurden 30 Sekunden lang in 100 ccm Flüssigkeit mit 1 ccm Normal-Salzsäure und 0,5 ccm 0,5 %igen Natriumnitrits diazotiert; hierauf wurde die Flüssigkeit in ein Gemisch von 0,5 ccm 2 %iger alkoholischer α-Naphthollösung und 3 ccm Normalnatriumnitrit (?) gegeben. Das Maximum der Färbung entwickelte sich in 15 Minuten und blieb mehrere Stunden konstant.

Unter Beobachtung der angegebenen Richtlinien untersuchte Scott eine Reihe verschiedener Traubensäfte und fand, daß sie in 1000000 Teilen 0,11 bis 1,49 Teile des Esters enthielten.

Will man Anthranilsäuremethylester neben Methylanthranilsäuremethylester bestimmen, so empfiehlt es sich, das Hesse-Zeitschelsche mit dem verbesserten Erdmannschen Verfahren zu kombinieren.

---

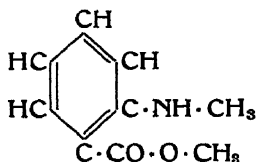
[1]) Berl. Berichte 35 (1902), 2355.

[2]) Journ. ind. eng. Chem. 15 (1923), 732. — Vgl. auch Power, Journ. Americ. chem. Soc. 43 (1921), 377.

Methylanthranilsäuremethylester.

$C_9H_{11}O_2N$. Mol.-Gew. 165.

Methylanthranilsäuremethylester findet sich im Mandarinen- und Mandarinenblätteröl, wahrscheinlich im Öl von *Kaempferia ethelae* und vielleicht auch im Rautenöl. Ebenso wie Anthranilsäuremethylester zeigt Methylanthranilsäuremethylester sowohl unverdünnt als auch in Lösungen blaue Fluoreszenz. Die Konstanten des aus dem Mandarinenöl isolierten Körpers sind:

CH / HC, CH / HC, C·NH·CH_3 / C·CO·O·CH_3

Smp. 18,5° bis 19,5°, Sdp. 130 bis 131° (13 mm), $d_{15°}$ 1,120[1]). An einem synthetischen Produkt mit 98 % Ester ermittelten Schimmel & Co.: Erstp. 17,8°, Smp. 18°, $d_{20°}$ 1,1238, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,57963, löslich in 10 Vol. 70- und in 3 Vol. 80 %oige Alkohols.

Außer durch seine Konstanten kann man den Ester noch durch die Verseifungsprodukte charakterisieren. Die Methylanthranilsäure kristallisiert aus Alkohol in weißen, prismatischen Kristallen, die bei 179° schmelzen und in Lösung blau fluoreszieren.

Die quantitative Bestimmung des Esters in ätherischen Ölen geschieht auf dieselbe Weise nach der Hesse-Zeitschelschen Methode, wie sie bei Anthranilsäuremethylester auf S. 682 beschrieben worden ist.

Aus den Früchten von *Evodia rutaecarpa* isolierten Asahina und Kashiwuki[2]) eine kristallinische Substanz vom Smp. 278°, das Evodiamin, das beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in eine Base $C_{11}H_{10}N_2$ und Methylanthranilsäure zerfiel.

Sulfide.

Von Sulfiden tritt Schwefelwasserstoff, H_2S, häufig bei der Destillation von Samen auf, so z. B. bei der Verarbeitung von Anis und besonders von Kümmel. Im Öl des schwarzen Senfs

[1]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 136.

[2]) Journ. pharm. Soc. of Japan; Pharm. Weekblad 1916, 187. Nach Apotheker-Ztg. 31 (1916), 115 u. Perfum. Record 7 (1916), 13; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1916, 30.

sind geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff, CS_2, enthalten. Beide Produkte entstehen wohl infolge von Zersetzungsprozessen.

Ferner ist Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$, Sdp. 37°, im amerikanischen Pfefferminzöl, im Réunion- und afrikanischen Geraniumöl[1]) und in einem sich anormal verhaltenden Senföl indischer Herkunft aufgefunden worden. Spuren eines Merkaptans hat man im Bärlauchöl (von *Allium ursinum*) beobachtet, während den Hauptbestandteil dieses Öles Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$, (Sdp. 101°; d 0,9125) und dessen höhere Schwefelungsstufen ausmachen. Weitere ungesättigte Sulfide und Polysulfide, darunter wahrscheinlich Allyldisulfid, $(C_3H_5)_2S_2$, und Allylpropyldisulfid, $C_3H_5 \cdot S_2 \cdot C_3H_7$, kommen neben anderen schwefelhaltigen Verbindungen im Knoblauch-, Zwiebel- und Asantöl vor.

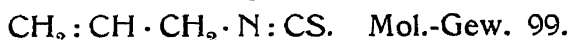
Alle diese Verbindungen sind durch einen höchst widerwärtigen, anhaftenden Geruch ausgezeichnet. Sie sollen in den Pflanzen zum Teil in glucosidartiger Bindung vorhanden sein.

Hingewiesen sei an dieser Stelle auf eine von Hartwich[2]) veröffentlichte Zusammenstellung von Pflanzen, bei denen das Vorkommen von schwefelhaltigen ätherischen Ölen nachgewiesen oder aus dem Geruch anzunehmen ist.

Senföle.

Eine besondere Gruppe bilden die durch ihren scharfen Geruch ausgezeichneten Ester der Isothiocyansäure, die allgemein als Senföle bezeichnet werden; ihr typischer Repräsentant ist das gewöhnliche Allylsenföl, das hier an erster Stelle besprochen werden soll.

Allylsenföl.

$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot N : CS$. Mol.-Gew. 99.

Allylisothiocyanat, Isothiocyanallyl, Allylsenföl oder schlechthin Senföl genannt, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Öls der Senfsamen und ist außerdem aus folgenden Pflanzen isoliert worden: *Alliaria officinalis, Capsella bursa pastoris*[3]),

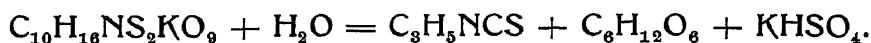
[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 50.

[2]) Apotheker-Ztg. 17 (1902), 339.

[3]) Blanksma (Chem. Zentralbl. 1915, I. 262) erhielt bei der Destillation der Hirtentäschelpflanze kein Senföl.

Cardamine- und *Sisymbrium*-Arten, *Cochlearia armoracia, Brassica oleracea* subvar. *cauliflora* (Blumenkohl), *Sinapis arvensis* und *Thlaspi arvense*.

Das Senföl kommt im Senfsamen und den übrigen hier genannten Pflanzen nicht frei vor, sondern in Form eines Sinigrin genannten Glucosids (myronsaures Kali), das durch die Wirkung des eiweißartigen Ferments Myrosin bei Gegenwart von Wasser in Senföl, d-Glucose und Kaliumbisulfat gespalten wird:

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4.$$

Neben dieser Reaktion finden noch andere statt, die die Ursache für zwei im natürlichen Senföl nie ganz fehlende Substanzen, Cyanallyl und Schwefelkohlenstoff, sind.

Oberhalb 70° wird das Myrosin zerstört und dadurch unwirksam; bei einer Einwirkungstemperatur von 0° bilden sich neben Allylsenföl auch Spuren des isomeren Rhodanallyls $C_3H_5 \cdot S \cdot CN$[1]). Von Interesse ist auch eine von Guignard[2]) gemachte Beobachtung, wonach aus Sinigrin enthaltenden Pflanzen unter dem Einfluß von Quecksilberdampf, Schwefelkohlenstoff oder Anaestheticis Senföl frei wird.

Auf chemischem Wege gewinnt man das Senföl durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodankalium oder auch durch trockne Destillation dieser Verbindung mit einer äquivalenten Menge eines allylschwefelsauren Salzes. Durch den Einfluß der Wärme findet eine Umlagerung der Rhodangruppe in die Isothiocyangruppe statt.

Allylsenföl ist ein farbloses, mit der Zeit gelblich werdendes, optisch inaktives Öl von sehr stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Auf die Haut gebracht wirkt es heftig brennend und blasenziehend, die Dämpfe sind besonders für die Lungen außerordentlich schädlich. Es löst sich in etwa 8 Vol. 70 %igen Alkohols und ist mit 90 %igem Alkohol nahezu in jedem Verhältnis (etwa 0,5 ccm und mehr) klar mischbar, ebenso mit Äther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

Sdp. 150,7° (728,9 mm); $d_{10,1°}$ 1,0173[3]).

---

1) E. Schmidt, Berl. Berichte **10** (1877), 187

2) Compt. rend. **149** (1909), 91.

3) Kopp, Liebigs Annalen **98** (1856), 375.

Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. an im Großbetrieb hergestellten, synthetischen Präparaten sind die Eigenschaften des Allylsenföles: Sdp. in der Hauptsache 151 bis 153° (760 mm), 30,2° (5 mm), $d_{15°}$ 1,020 bis 1,025, $n_{D20°}$ 1,527 bis 1,531.

Beim Mischen kleiner Mengen Senföl mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter stürmischer Entwicklung von Kohlenoxysulfid[1]) und schwefliger Säure[2]) schwefelsaures Allylamin, $C_3H_5 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$, das als klare, wenig gefärbte, unter Umständen erstarrende Flüssigkeit im Reagensrohr zurückbleibt. Als ungesättigte Verbindung addiert Senföl Brom unter Bildung eines öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Dibromids $C_3H_5Br_2NCS$.

Das zum Nachweis des Senföls geeignetste Derivat ist der Allylthioharnstoff (Thiosinamin), $SC\begin{matrix}\diagup NH \cdot C_3H_5 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, rhombische, bei 74° schmelzende Prismen, die einen schwach lauchartigen Geruch und Geschmack besitzen und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die Verbindung bildet sich beim Versetzen von Senföl mit überschüssigem Ammoniak und etwas Alkohol; gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Der Allylthiocarbaminsäurebornylester (aus Borneolnatrium und Allylsenföl und Zersetzen der Natriumverbindung mit verdünnter Säure) schmilzt bei 59 bis 60°[3]). Charakteristische Derivate des Senföls sind außerdem das Phenylallylthiosemicarbazid, Smp. 118°[4]), und der Ditolylthioharnstoff vom Smp. 158°[5]).

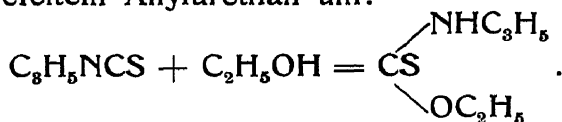
Über die quantitative Bestimmung von Senföl vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Am Licht färbt sich Senföl nach und nach rötlichbraun, während sich an der Gefäßwandung ein schmutzig orangegelber, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehender Körper in Form einer dünnen Haut abscheidet.

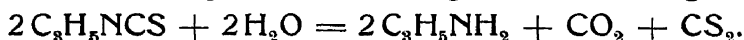
Durch längere Berührung mit Wasser oder mit Schwermetallen, wie Kupfer, Silber, Zinn, Quecksilber, tritt Zersetzung

[1]) A. W. Hofmann, Berl. Berichte 1 (1868), 182.
[2]) Flückiger, Arch. der Pharm. 196 (1871), 214.
[3]) Roshdestwensky, Chem. Zentralbl. 1910, I. 910.
[4]) Blanksma, ebenda 1915, I. 262.
[5]) Rossi, ebenda 667.

des Senföls unter Bildung von Cyanallyl (Sdp. 118°) ein, die Metalle vereinigen sich mit dem abgeschiedenen Schwefel zu Sulfiden. Auch mit Äthylalkohol setzt sich Senföl allmählich zu halbgeschwefeltem Allylurethan um:

$$C_3H_5NCS + C_2H_5OH = CS\begin{cases} NHC_3H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}.$$

Hierin ist die Ursache zu suchen, weshalb Senfspiritus mit der Zeit an Wirkung verliert.

Woher der im Senföl (auch im künstlichen Öle) stets anzutreffende Schwefelkohlenstoff stammt, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Zwar bildet sich, wie aus den angestellten Versuchen hervorgeht[1]), bei einstündigem Kochen von Senföl mit Wasser am Rückflußkühler kein Schwefelkohlenstoff, wohl aber tritt dieser Körper neben Kohlensäure in nachweisbaren Mengen auf, wenn Wasser mit Senföl im zugeschmolzenen Rohr, also unter Druck, auf 100 bis 105° mehrere Stunden lang erhitzt wird. Man kann annehmen, daß das Senföl im Moment des Entstehens reaktionsfähiger ist, und daß das Wasser unter den gegebenen Verhältnissen eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung veranlaßt.

$$2\,C_3H_5NCS + 2\,H_2O = 2\,C_3H_5NH_2 + CO_2 + CS_2.$$

Schwefelkohlenstoff bildet sich auch bei gewöhnlicher Temperatur bei längerer Berührung von Senföl mit Wasser.

Außer diesem Hauptvertreter der Senföle sind noch einige andere zu nennen, die hier nur kurz beschrieben werden sollen.

Propenylisothiocyanat. Isothiocyanpropenyl,

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot N : CS,$$

soll nach Pomeranz[2]) in kleinen Mengen im Senföl vorkommen. Für das künstliche Öl glaubt er das dadurch bewiesen zu haben, daß bei der Oxydation neben viel Ameisensäure auch etwas Essigsäure entstanden war.

Sekundäres Butylsenföl, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N : CS$, das Isothiocyanat des sekundären Butylalkohols, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Löffelkrautöles von *Cochlearia offi-*

---

[1]) Gadamer, Arch. der Pharm. **235** (1897), 53.

[2]) Liebigs Annalen **351** (1907), 354.

cinalis und ist außerdem im Kraut von *C. danica, Cardamine amara* und *C. pratensis* nachgewiesen worden. Auch dieses Senföl kommt nicht fertig gebildet in den Pflanzen vor, sondern in Form eines Glucocochlearin genannten Glucosids[1].

Sek.-Butylsenföl ist eine optisch aktive, farblose Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruch des Cochleariaöls. Sdp. 159,5°, $d_{12°}$ 0,944[2]. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° bildet sich der optisch aktive, bei 137° schmelzende Thioharnstoff. In alkoholischer Lösung verliert das Öl allmählich seine ursprüngliche Schärfe, wahrscheinlich, ebenso wie Allylsenföl, infolge Bildung eines halbgeschwefelten Urethans. Mit Phenylhydrazin bildet α-sek.-Butylsenföl Phenyl-α-sek.-Butylthiosemicarbazid vom Smp. 135[3].

Das im Handel befindliche, sogenannte „künstliche Löffelkrautöl" ist Isobutylsenföl, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N:CS$, und daher mit jenem nicht identisch. Es siedet bei 162° und liefert einen bei 93,5° schmelzenden Thioharnstoff.

Crotonylsenföl, $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:CS$ (?), ist, gleichfalls in Form eines Glucosids, in den Rapssamen *(Brassica napus)*[4] und im chinesischen Colzasamen von *Brassica campestris chinoleifera* n. sp. Viehoever[5] enthalten. Es wird in Freiheit gesetzt, wenn man diese mit dem an Myrosin besonders reichen weißen Senf einmaischt und der Wasserdampfdestillation unterwirft. Ter Meulen[6] gelang es, das von ihm Gluconapin genannte Glucosid in allerdings nicht ganz reiner Form abzuscheiden.

Crotonylsenföl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch an Meerrettich und Allylsenföl erinnert. Sdp. 174° unter geringer Zersetzung; $d\frac{11°}{4°}$ 0,993. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man den bei 64° schmelzenden, in feinen Nadeln kristallisierenden Thioharnstoff.

Auf die Gegenwart von Crotonylsenföl im Raps wurde man zuerst dadurch aufmerksam, daß Rapskuchen bei Tieren Ver-

---

[1] Ter Meulen, Recueil des trav. chim. des P.-B. 24 (1905), 444. Nach Chem. Zentralbl. **1905**, II. 1255.

[2] A. W. Hofmann, Berl. Berichte 7 (1874), 513.

[3] Blanksma, Chem. Zentralbl. **1915**, I. 261.

[4] Sjollema, Recueil des trav. chim. des P.-B. **20** (1901), 237. Nach Chem. Zentralbl. **1901**, II. 300.

[5] Viehoever, Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 16.

[6] Recueil des trav. chim. des P.-B. 24 (1905), 444. Nach Chem. Zentralbl. **1905**, II. 1255.

giftungserscheinungen hervorriefen. Mit den von Hofmann[1] und von Charon[2]) künstlich dargestellten Crotonylsenfölen ist das der Rapssamen nicht identisch, sondern nur isomer. Ein Crotonylsenföl unbekannter Konstitution, dessen Thiocarbaminsäurebornylester bei 55 bis 56° schmolz, fanden Schimmel & Co.[3]) in einem aus indischer Senfsaat gewonnenen Senföl, das sich unnormal verhielt.

Benzylsenföl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:CS$, entsteht bei der fermentativen Spaltung des in der Kapuzinerkresse *(Tropaeolum majus)* enthaltenen Glucosids Glucotropaeolin, $C_{14}H_{18}KNS_2O_9 + xH_2O$, das sehr wahrscheinlich auch in der gewöhnlichen Kresse *(Lepidium sativum)* vorkommt[4]). Es hat einen scharfen Kressengeruch, bildet mit Ammoniak einen bei 162° schmelzenden Thioharnstoff und mit Phenylhydrazin das bei 158° schmelzende Phenylbenzylthiosemicarbazid[5]).

Phenyläthylsenföl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:CS$, ist im ätherischen Brunnenkressenöl *(Nasturtium officinale)* und im Öl von *Barbaraea praecox* und *Brassica rapa* var. *rapifera* enthalten und bildet den Hauptbestandteil des Resedawurzelöls. Rettichartig riechende Flüssigkeit; Sdp. 141 bis 142° (13 mm); $d_{15°}$ 1,0997; $n_{D20°}$ 1,59023; Smp. des Thioharnstoffs 137°[6]).

p-Oxybenzylsenföl, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:CS$. Das im weißen Senf vorkommende Glucosid Sinalbin, $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$, liefert bei der Einwirkung von Myrosin neben d-Glucose und Sinapinbisulfat ein Senföl obiger Zusammensetzung. Dieses Sinalbinsenföl verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur spurenweise, daher hat mit Wasser angeriebener weißer Senf zwar einen scharfen Geschmack, ist aber fast geruchlos.

---

[1]) Berl. Berichte 7 (1874), 514.

[2]) Annal. Chim. Physiol. VII. 17, 262. Nach Chem. Zentralbl. **1901**, II. 300.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 114.

[4]) Gadamer, Arch. der Pharm. **237** (1899), 510; Berl. Berichte **32** (1899), 2338.

[5]) Blanksma, Chem. Zentralbl. **1915**, I. 262.

[6]) Ein Verfahren zur Darstellung von Phenyläthyl-, Phenylpropyl-, Phenylbutyl-, Benzhydryl- und Anisylsenföl ist von J. von Braun, Berl. Berichte **45** (1912), 2188, angegeben worden.

Die Prüfung der ätherischen Öle.

Um Wiederholungen bei den einzelnen Ölen, die in den folgenden Bänden dieses Werkes beschrieben sind, zu vermeiden, erscheint es zweckmäßig, die allgemein angewandten Methoden der Untersuchung und die häufigsten Verfälschungsmittel in einem besonderen Abschnitt kurz zu besprechen.

Die Verfälschung der ätherischen Öle, die so alt wie die Fabrikation selbst sein dürfte, hatte anfangs eine gewisse Berechtigung, da bei den unvollkommenen technischen Einrichtungen früherer Zeiten häufig Zusätze von fettem Öl, Terpentinöl oder Alkohol notwendig waren, um den Pflanzen das riechende Prinzip zu entziehen. Später aber behielt man diese Beimischungen noch bei, als man bereits gelernt hatte, die reinen Öle darzustellen.

Noch vor sechzig Jahren war es beispielsweise üblich, Coriander unter Zusatz von Pomeranzenöl zu destillieren und das Destillat als Corianderöl in den Handel zu bringen. Da man jetzt ohne Schwierigkeiten reines Corianderöl herstellen kann, so muß ein mit Pomeranzenöl gewonnenes Produkt als verfälscht und sein Verkauf unter Verschweigung der Beimischung als Betrug angesehen werden.

Die Verfälschung braucht nicht immer durch Zusatz eines minderwertigen Körpers zu geschehen, sie besteht auch manchmal darin, daß einem Öle der wertvollere Bestandteil teilweise entzogen wird. Es ist im Effekt ganz dasselbe, ob einem Kümmelöl vom spezifischen Gewicht 0,910 soviel Carvon entnommen wird, daß ein Öl vom spezifischen Gewicht 0,890 übrig bleibt, oder ob durch Zusatz von Limonen zu demselben Öle das gleiche Resultat erzielt wird.

Finden die Verfälschungen selbst meist ihre hinreichende Erklärung in der Einträglichkeit und dem pekuniären Vorteil für den Fälscher, so ist doch nicht zu leugnen, daß häufig

auch die Verständnislosigkeit des Konsumenten und vor allem die Sucht, möglichst billig zu kaufen, Schuld an der schlechten Beschaffenheit manches Öles sind. Nicht selten mag der Produzent dadurch zum Fälschen veranlaßt worden sein, daß er für reine Ware zu angemessenem Preise keine Käufer fand, während sein fälschender Konkurrent bei billigeren Preisen ein gewinnbringendes Geschäft machen konnte.

Die Hauptursache für die große Verbreitung, die die Verfälschung der ätherischen Öle zeitweise gefunden hat, ist darin zu suchen, daß ihre Entdeckung in früherer Zeit meist sehr schwierig, oft aber ganz unmöglich war.

In der Erkennung von Verfälschungen sind, dank der Entwicklung der Terpenchemie, große Fortschritte zu verzeichnen. Man ist heute imstande, bei den meisten ätherischen Ölen, auf Grund der Kenntnis ihrer Zusammensetzung nicht nur die verfälschten von den reinen zu unterscheiden, sondern auch deren Qualität zu beurteilen. Dies geschieht durch Ermittlung der Menge des wesentlichsten oder wichtigsten Bestandteils. Man bestimmt daher bei Lavendelöl, Bergamottöl, Petitgrainöl und anderen den Gehalt an Estern; beim Thymianöl, Nelkenöl, Pimentöl, Bayöl und Spanisch-Hopfenöl ermittelt man den Phenolgehalt, beim Cassiaöl und Lemongrasöl die Menge des Aldehyds, beim Kümmelöl die Menge des Carvons. Beim Sandelholzöl zeigt die Analyse, wieviel Santalol, beim Palmarosaöl, wieviel Geraniol das Öl enthält. Die Qualität findet bei den genannten Ölen in dem Prozentgehalt an wirksamen Körpern, wie Estern, Phenolen, Aldehyden, Ketonen und Alkoholen, ihren zahlengemäßen Ausdruck.

Bei einer zweiten Klasse von Ölen, deren Zusammensetzung ebenfalls genügend bekannt ist, ist eine Qualitäts- oder Gehaltsbestimmung noch nicht möglich. Es liegt dies einesteils daran, daß der Wert nicht durch einen einzigen Bestandteil, sondern durch das Zusammenwirken mehrerer bedingt wird, anderenteils an der Unvollkommenheit der chemischen Untersuchungsmethoden.

Man ist bei diesen Ölen in der Regel allein auf die Feststellung der normalen Beschaffenheit und des Fehlens häufig gebrauchter Verfälschungsmittel angewiesen. Solche Öle sind beispielsweise Citronenöl, Pomeranzenöl, Rosmarinöl und Spiköl, die man besonders auf Terpentinöl zu untersuchen pflegt.

Die unvollständige Kenntnis der Zusammensetzung und die Mangelhaftigkeit der Prüfungsweisen lassen bei vielen Ölen auch heute noch keine auf rationeller chemischer Grundlage beruhenden Untersuchungen zu. Die ganze Prüfung besteht bei dieser Klasse von Ölen in der Ermittelung der physikalischen Konstanten. Da bei allen häufiger gebrauchten Ölen durch jahrelange Beobachtungen für das spezifische Gewicht, das Drehungsvermögen, die Löslichkeit usw. Durchschnitts- und Grenzzahlen festgestellt sind, so machen Abweichungen von diesen den Untersucher auf Verfälschungen aufmerksam.

Das physikalische Verhalten ist überhaupt sehr geeignet, fremde Zusätze schnell anzuzeigen; deshalb sollte bei der Untersuchung ätherischer Öle, ganz gleichgültig, ob diese praktischen oder wissenschaftlichen Zwecken dient, stets mit der Feststellung der physikalischen Eigenschaften begonnen werden. Hierauf wendet man die besonderen chemischen Methoden, wie Verseifung, Acetylierung, Aldehyd- und Phenolbestimmung an und prüft endlich, wenn es angezeigt erscheint, auf Terpentinöl, fettes Öl, Alkohol, Petroleum oder fremde Ester.

Selbstverständlich muß, da meist auch die praktische Verwertung eines Öls in Frage kommt, gleichzeitig mit der physikalischen und chemischen Untersuchung, die Prüfung des Geruchs und des Geschmacks erfolgen, denn diese sind ja gerade die Eigenschaften, wegen derer die ätherischen Öle in der Parfümerie, in der Seifen- und Nahrungsmittelindustrie, in der Bonbon- und Likörfabrikation und in der Medizin Verwendung finden.

Es sei hier auf eine Reihe von Arbeiten hingewiesen, die sich mit dem Geruchsproblem in physiologischer, chemischer und praktischer Beziehung befassen:

E. Erdmann, Über den Geruchsinn und die wichtigsten Riechstoffe (Zeitschr. f. angew. Chem. **1900**, 103). — H. Zwaardemaker, Die Physiologie des Geruchs, Leipzig 1895. Die Riechkraft von Lösungen differenter Konzentration (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abtlg. **1900**, 415). Die Kompensation von Geruchsempfindungen (ebenda **1900**, 423). Geruch [Ergebnisse der Physiologie 1 (1902), 896]. Riechen und Schmecken (Arch. f. Anatomie und Physiologie, Physiol. Abtlg. **1903**, 120; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 111). Präzisions-Olfaktometrie (Arch. f. Laryngologie Bd. **15**, Heft 2; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 109). Geschmack [Ergebnisse der Physiologie **2**, 2 (1903), 699]. Eine bis jetzt unbekannt gebliebene Eigenschaft des Geruchssinnes (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abtlg. **1904**, 43; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 113).

Die Empfindung der Geruchlosigkeit (Untersuchungen aus dem physiologischen Laboratorium 5. Reihe IV, II, 376; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 111). Odorimetrie von prozentischen Lösungen und von Systemen im heterogenen Gleichgewicht (Untersuchungen aus dem physiologischen Laboratorium 5. Reihe IV, II, 387; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 109). Über die Proportionen der Geruchskompensation (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, Physiolog. Abtlg. **1907**, 59; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 178). Die vektorielle Darstellung eines Systems von Geruchskompensationen (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, **1908**, 51; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 166). — E. Sack, Riechstoffe und Geruchsempfindung [Chem. Ztg. **29** (1905), 1298; Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 106]. — G. Woker, Struktur und Geruch usw. [Journ. phys. Chem. **10** (1906), 455; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 121]. — Über den Geruch der Heiligkeit [Chemist and Druggist **71** (1907), 897; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 177]. — J. van der Hoeven Leonhard, Riechschärfen und Farbsinnabweichungen [Die Umschau **12** (1908), 367; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 166] — G. Austerweil u. G. Cochin, Konstitution und Geruch org. Verbindungen [Compt. rend. **150** (1910), 1693, Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 147]. — Pommier, Apparat zur Beurteilung von Riechstoffen [Parfum. moderne **3** (1910), 110; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 160]. — B. Foerster, Der Geruch [Wochenschr. f. Brauerei **28** (1911), 356]. — H. Teudt, Erklärung der Geruchserscheinungen I [Biol. Centralbl. **33** (1913), 716; Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 120]. — Weiß, Erregung der Geruchsorgane durch Riechstoffe [Deutsche Parf.-Ztg. **1** (1915), 77; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 74]. — H. Henning, Psychologische Untersuchungen über den Geruch [Zeitschr. f. Psychologie **73** (1915), 161; **74** (1916), 305; **75** (1916), 177; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1916**, 110]. — R. Marchand, Beziehungen zwischen Konstitution und Geruch [Deutsche Parf.-Ztg. **1** (1915), 232, 243, 287; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1916**, 118]. — E. J. Parry, Die Klassifizierung der Gerüche [Perfum. Record. **7** (1916), 129]. — H. Henning, Der Geruch, Leipzig 1916 (Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1917**, 129). — Derselbe, Der Chemismus des Geruchs [Deutsche Parf.-Ztg. **3** (1917), 125; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1917**, 135]. — J. V. Dubsky, Geruch und chemische Konstitution [Deutsche Parf.-Ztg. **2** (1916), 297, 348; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1917**, 135]. — A. Durand, Theorie des Riechens [Compt. rend. **166** (1918), 129, 532; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1918**, 128]. — H. Henning, Änderung eines Geruchs bei verschiedener Konzentration und über Geruchsmischung [Deutsche Parf.-Ztg. **3** (1917), 151, 162; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1918**, 129]. — C. van Dam, Neue Form des Olfactometers [Arch. Néerland. Physiol. **1** (1917), 660; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1918**, 130]. — J. H. Kremer, Adsorptionserscheinungen bei Riechstoffen. Ebenda 715; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1918**, 130]. — H. Teudt, Erklärung der Geruchserscheinungen II [Prometheus **30** (1919), 201, 209; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1919**, 112]. — H. Heller, Der Duft als analytisches Kennzeichen [Deutsche Parf.-Ztg. **5** (1919), 91; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1919**, 113]. — H. J. Prins, Geruch [Handelingen van het XVIte Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres

gehouden op 12, 13 en 14 April 1917 te s'Gravenhage, Sub-Sect. Scheikunde, S. 205; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1919**, 114]. — Th. H. Durrans, Geruch und chemische Konstitution [Perfum. Record **10** (1919), 104, 266; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1919**, 115, **1920**, 114]. — H. Heller, Duft und Geruch [Prometheus **1918** Nro 47 u. 48; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1919**, 120]. — L. Ruzicka, Grundlagen der Geruchschemie [Chem. Ztg. **44** (1920) 93, 129; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1920**, 112]. — M. Fournie, Ein Olfaktometer [Parfumerie moderne **11** (1918), 143; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 115]. — V. C. Allison u. S. H. Katz, Odorometer [Journ. ind. eng. Chem. **11** (1919), 131; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1920**, 115. — Th. H. Durrans, Geruch und Partialvalenzen [Perfum. Record **11** (1920), 391; Bericht von Schimmel & Co. April **1921**, 101]. — A. Tschirch, Die Riechstoffe und das Riechen [Schweizerische Apotheker-Ztg. **59** (1921), Nr. 17 bis 20, Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 130]. — F. B. Hofmann, Über den Geruchsinn [Zeitschr. f. Biologie **73** (1921) H. 1, 2, 3 u. 4; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 131]. — H. Heller, Über einen historischen Beitrag zur Theorie der Geruchsempfindung [Deutsche Parf.-Ztg. **7** (1921), 83, 123; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 132]. — H. Zwaardemaker, Prüfung des Geruchsorgans von Versuchspersonen [Perfum. Record **12** (1921), 308; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 133]. — O. Wallach, Bemerkungen zum chemischen Teil des Buches von Hans Henning: „Der Geruch". Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 167—184. — A. Tschirch, Chemische Theorie des Riechprozesses [Schweiz. Chemiker Ztg. **1922**, 105, 117, 141; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 157]. — R. Delange, Geruch und molekulare Struktur [Bull. Soc. chim. IV. **31** (1922), 589; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 158]. — H. Zwaardemaker, Entstehung und Wahrnehmung des Geruchs [Arch. Néerlandaises de Physiologie de l'homme et des animaux **6** (1922), 336; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 159]. — W. G. Ungerer u. R. B. Stoddard, Vibrationstheorie [Perfum. Record **13** (1922), 41; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 160]. — Th. H. Durrans, Zur Vibrationstheorie [Perfum. Record **13** (1922), 44; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 160]. — H. Zwaardemaker, Messung der Geruchsintensität [Perfum. Record **13** (1922), 5; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 160]. — K. Komuro, Einfluß verschiedener Gerüche auf einmal [Arch. Néerland. de Physiol. de l'homme et des animaux **6** (1921), 58; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 162]. — M. T. Bogert, Reizung der Nerven durch Gerüche, Riechschärfe usw. [Journ. ind. eng. Chem. **14** (1922), 359; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 162]. — S. Ohma, Klassifikation der aromatischen Gerüche [Arch. Néerland. de Physiol. de l'homme et des animaux **6** (1922), 567; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 163]. — A. Müller, Duft und chemische Konstitution [Deutsche Parf.-Ztg. **9** (1923), Nr. 23/24, S. 5; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 139]. — Th. H. Durrans, Der Geruch und sein Ursprung [Americ. Perfumer **18** (1923), 345; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 139]. — A. Martin-Calderni [Chem. Zentralbl. **1923**, I. 127; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 140]. — J. von Braun u. W. Kaiser, Einfluß der molekularen Asymmetrie auf den Geruch [Berl. Berichte **56** (1923), 2268; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 145]. — F. B. Hofmann, Komponententheorie des Geruchs [Zeitschr. f. Biologie **78** (1923), 63; Bericht von

Schimmel & Co. **1924**, 140]. — E. von Skramlik, Lokalisation der Geruchsempfindungen [Zeitschr. f. Sinnesphysiologie **56** (1924), 69; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 161]. — Derselbe, Physiologische Charakteristik der riechenden Stoffe [Die Naturwissenschaften **12** (1924), 813; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 162]. — J. H. Kenneth, Wirkung von Gerüchen auf das menschliche Nervensystem [Perfum. Record **15** (1924), 85; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 163]. — J. Missenden, Wertbestimmung für Geruchstoffe [Chem. News **127** (1923), 217; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 164]. — A. C. Hopper, Über die Teudtsche Theorie [Perfum. Record **15** (1924), 191; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 165]. — K. Wartenberg, Geruch und chemische Konstitution [Deutsche Parf.-Ztg. **10** (1924), 96; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 165]. — F. B. Hofmann und A. Kohlrausch, Feststellung des *Minimum perceptibile* [Biochem. Zeitschr. **156** (1925), 287; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 198]. — W. F. Charles, Vorgänge bei der Geruchsübertragung [Perfum. Record **16** (1925), 230; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 199]. — J. von Braun u. W. Teuffert, Einfluß der molekularen Asymmetrie auf den Geruch [Berl. Berichte **58** (1925), 2210; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 204]. — Fr. Richter, Zur Frage des Geruchs von Stereoisomeren [Ztschr. f. angew. Chem. **38** (1925), 1200; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 204]. — J. Missenden, Erklärung der Geruchserscheinungen [Perfum. Record **17** (1926), 62; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 176]. — G. M. Dyson, Einfluß der Alkyl- und Arylgruppen auf den Geruch [Perfum. Record **17** (1926), 20; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 176]. — J. von Braun und W. Haensel, Einfluß der molekularen Asymmetrie auf den Geruch [Berl. Berichte **59** (1926), 1999; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 185].

Bei der Geruchsprüfung eines Ölmusters ist es sehr wünschenswert, eine Probe echten, tadellos destillierten Öles zum Vergleich zu haben. Man bringt je einige Tropfen des echten und des zu prüfenden Öls auf Streifen von Filtrierpapier und vergleicht sie, indem man abwechselnd an beiden riecht. Diese Riechprobe wiederholt man an demselben Streifen von Zeit zu Zeit und kann auf diese Weise sowohl leichtflüchtige wie schwerflüchtige fremde Zusätze erkennen.

Leider vermögen wir unserer Geruchs- und Geschmacksempfindung durch die Sprache nur einen sehr unvollkommenen Ausdruck zu verleihen; außerdem sind Geruchs- und Geschmacksvermögen rein subjektive und dazu bei den einzelnen Individuen noch verschieden ausgebildete Fähigkeiten. Die mit dem Geruchs- und Geschmackssinn gemachten Wahrnehmungen lassen sich nicht wie andere Beobachtungen durch Ziffern ausdrücken oder vergleichen. Es kann daher eine Verfälschung durch den Geruch zwar subjektiv erkannt aber nicht objektiv bewiesen werden. Eine gute Nase ist bei der Prüfung trotzdem von großem Werte,

da sie oft die Untersuchung in kürzester Zeit auf den richtigen Weg leitet.

Schlecht destillierte (mit Brenz- oder Blasengeruch behaftete) oder nachlässig aufbewahrte, sonst aber unverfälschte Öle sind meistens ausschließlich durch den Geruch, seltener durch die anderen Untersuchungsweisen als solche zu erkennen.

Die Feststellung der physikalischen Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Wegen seiner leichten Bestimmbarkeit ist das spezifische Gewicht die bei den ätherischen Ölen am häufigsten ermittelte und deshalb am besten gekannte Eigenschaft. Selbst bei den selteneren und wenig untersuchten Ölen finden sich meist Angaben über ihre Dichte. Da ferner von den gebräuchlicheren Ölen die zulässigen Maximal- und Minimalzahlen feststehen, so gehört die Bestimmung des spezifischen Gewichts zu den wichtigsten und dabei bequemsten Untersuchungen. Das spezifische Gewicht eines Öles ist innerhalb gewisser Grenzen veränderlich und abhängig, außer von dem Alter, von der Destillationsart sowie der Herkunft und dem Reifezustande des verarbeiteten Pflanzenmaterials. Die Größe der Schwankungen ist bei den einzelnen Ölen so verschieden, daß sich darüber keine allgemeinen Regeln aufstellen lassen. Beim normalen Bergamottöl liegt z. B. das spezifische Gewicht zwischen 0,881 und 0,886. Die Differenz zwischen der größten und der geringsten Dichte beträgt also hier nur fünf Stellen in der dritten Dezimale. In der Regel liegen aber die Grenzzahlen bedeutend weiter auseinander.

Die meisten Öle sind leichter, einige jedoch auch schwerer als Wasser, besonders solche, die größere Mengen sauerstoffhaltiger Bestandteile der aromatischen Reihe enthalten (z. B. Wintergrünöl, Nelkenöl, Sassafrasöl). Das niedrigste spezifische Gewicht von allen ätherischen Ölen hat das Öl von *Pinus Sabiniana* mit 0,6962, das höchste Wintergrünöl mit 1,188.

Die Bestimmung geschieht zweckmäßig mit einer Senkwage nach Mohr oder Westphal[1]), da die mit diesem Instrument erzielte Genauigkeit bei richtiger Handhabung hinreichend ist. Die damit erhaltenen Werte sind bis auf die dritte Dezimale zuverlässig. Bei genaueren Untersuchungen, oder wenn nur kleine Mengen eines Öls zur Verfügung stehen, bedient man sich mit Vorteil der Pyknometer, von denen besonders die von Ostwald (Fig. 64) oder die von Sprengel (Fig. 65) angegebene Form empfohlen werden kann. Aus praktischen Gründen ist es ratsam, die kapillaren Rohre beiderseits mit Marken (a und b) zu versehen und etwas aufwärts zu biegen, wie aus den Abbildungen ersichtlich ist. Zum Aufhängen an die Wage dient der Platindraht c. Zum Verschließen der Kapillaren kann man aufgeschliffene Glashütchen (d, e) benutzen. Die Pyknometer verdienen den Vorzug auch bei dickflüssigen Ölen, in denen die Senkkörper der Wagen nicht genügend leicht beweglich sind, um genaue Resultate zu ermöglichen. Die Kapillaren der Pyknometer müssen dann natürlich verhältnismäßig weit sein, da sonst das Füllen und Entleeren mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts muß man, außer dem Gewicht des vollkommen trocknen, leeren Pyknometers, seinen „Wasserwert" kennen. Hierzu bringt man das mit destilliertem Wasser gefüllte Pyknometer in ein Wasserbad von bestimmter Temperatur (gewöhnlich + 15° C.), läßt es darin etwa eine Viertelstunde, bis es die Temperatur des Wasserbades vollständig angenommen hat, stellt in der Zwischenzeit durch Hinzufügen oder Heraus-

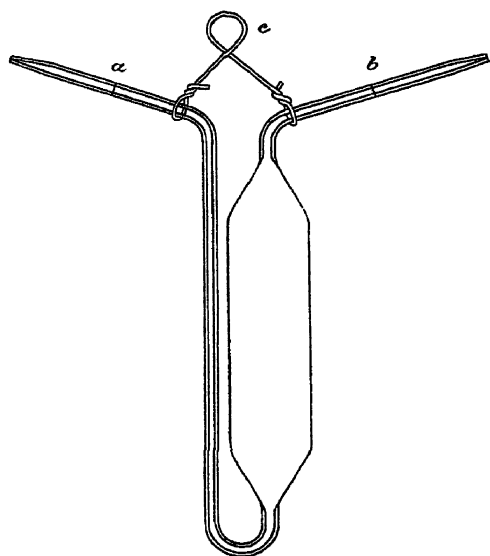



Fig. 64.

[1]) Besonders zu empfehlen ist die zweiachsige Senkwage mit stählernen Angriffspunkten von F. Sartorius in Göttingen.

nehmen von Wasser auf beide Marken ein und ermittelt sodann das genaue Gewicht. Diese beiden Werte, die hier P_1 (Gewicht des Pyknometers) und P_2 (Gewicht des mit Wasser gefüllten Pyknometers) genannt sein mögen, werden ein für allemal für das betreffende Pyknometer festgestellt; $P_2 - P_1$ ist der Wasserwert W des Pyknometers. Will man nun das spezifische Gewicht eines Öles ermitteln, so hat man nur nötig, das mit diesem gefüllte Pyknometer zu wägen. Das Temperieren

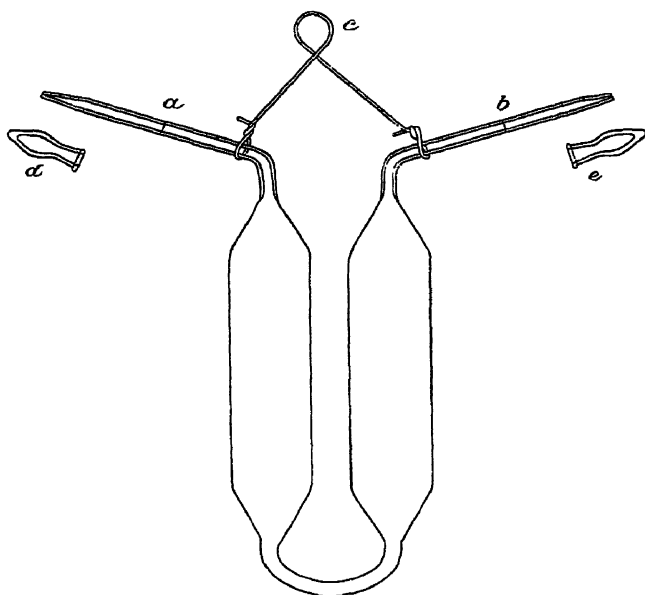



Fig. 65.

und Einstellen geschieht in derselben Weise wie soeben beschrieben. Hat das mit Öl gefüllte Pyknometer ein Gewicht von P_3, so ist das spezifische Gewicht des Öles

$$s = \frac{P_3 - P_1}{W}.$$

Zum bequemen Einsaugen und Ausblasen des Öles dient ein auf eine der Kapillaren passend aufgeschliffenes Röhrchen von der in Fig. 66 abgebildeten Form. Bei dickflüssigen Ölen wird das Einfüllen und Entleeren durch Erwärmen erleichtert.

Das spezifische Gewicht ist natürlich von der Temperatur abhängig. Für die Bestimmung wählt man aus Zweckmäßigkeitsgründen gewöhnlich + 15° C. und bezieht die Werte auch auf

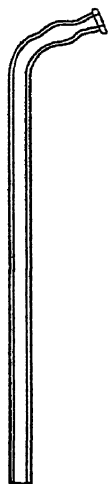
Wasser von dieser Temperatur[1]). Nach diesem Prinzip sind die in Deutschland gebräuchlichen Instrumente geeicht, so beispielsweise die Wagen von Mohr und Westphal. Nur bei den Ölen, die bei + 15° zu dickflüssig oder ganz oder teilweise erstarrt sind, bestimmt man die Dichte bei einem entsprechend höheren Wärmegrade, bezieht sie aber trotzdem auf Wasser von 15°, so daß die erwähnten Instrumente ohne weiteres auch zur Ermittlung des spezifischen Gewichts bei anderen Temperaturen benutzt werden können.

Wie Versuche[2]) ergeben haben, ändert sich das spezifische Gewicht der ätherischen Öle bei Zugrundelegung von Wasser von 15° um 0,0007 bis 0,0008 pro Grad Celsius, also im Durchschnitt um 0,00075. Unter Zuhilfenahme dieses Faktors kann man das spezifische Gewicht leicht auf jede gewünschte Temperatur umrechnen. War die Beobachtungstemperatur höher, so sind für jeden Temperaturgrad 0,00075 zu dem gefundenen spezifischen Gewicht hinzuzuzählen, war sie niedriger, so ist der entsprechende Wert in Abzug zu bringen.

Fig. 66.

In ähnlicher Weise kann man sich helfen, wenn die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten spezifischen Gewichte nicht auf Wasser von 15°, sondern auf Wasser der gleichen Temperatur bezogen sind wie das Öl. In diesem Falle beträgt der durchschnittliche Unterschied nach den Feststellungen von Schreiner und Downer[3]) zwischen 15 und 25° 0,00064 für jeden Temperaturgrad.

---

[1]) In diesem Buche gelten, wenn nichts anderes bemerkt ist, die Angaben des spezifischen Gewichts für eine Temperatur von + 15° C., bezogen auf Wasser von 15°.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 86. — Hiermit in Übereinstimmung ermittelten Baker u. Smith (A research of the Eucalypts. Sydney 1902, S. 253) für Eucalyptusöle, daß die Erniedrigung der Dichte für 1° Temperaturerhöhung 0,00075 beträgt. Auf Grund von Beobachtungen, die er an etwa 45 verschiedenen flüchtigen Ölen gemacht hat, gibt K. Irk [Pharm. Zentralh. **55** (1914), 831] für die Änderung des spezifischen Gewichts für 1° C. an: zwischen $d^{15°}_{4°}$ und $d^{20°}_{4°}$ rund 0,0008, zwischen $d^{15°}_{15°}$ und $d^{20°}_{15°}$ rund 0,0007, zwischen $d^{15°}_{15°}$ und $d^{20°}_{20°}$ rund 0,0006.

[3]) Pharm. Archives **4** (1901), 165. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 73.

Selbstverständlich können die durch Umrechnung erhaltenen Werte nur auf annähernde Richtigkeit Anspruch machen; für genaue Bestimmungen ist es unerläßlich, das spezifische Gewicht bei der betreffenden Temperatur zu nehmen.

Optisches Drehungsvermögen. Das optische Drehungsvermögen ist eine so charakteristische Eigenschaft der meisten ätherischen Öle, daß seine Bestimmung bei der Prüfung niemals unterlassen werden sollte. Besonders geeignet hierzu ist der Halbschatten-Polarisationsapparat nach Lippich[1]), mit zwei- oder dreiteiligem Polarisator. Die beste Kreisteilung für den vorliegenden Zweck ist die in Grade und Minuten und zwar derart, daß die Teilung vom Nullpunkt beiderseits bis 180° geht. Läßt die dunkle Farbe eines Öles die Beobachtung im 100 mm langen Rohre, welches man gewöhnlich benutzt, nicht zu, so verwendet man ein solches von 50 oder von 20 mm Länge und rechnet die so erhaltenen Werte durch Multiplikation mit 2 oder mit 5 auf 100 mm Rohrlänge um. Inaktive Substanzen prüft man, wenn es ihre Farbe zuläßt, in Rohren von 200 mm Länge, um auch kleine Ablenkungen noch scharf erkennen zu können. Wenn keine besondere Temperaturangabe gemacht ist, so ist Zimmertemperatur gemeint. Im allgemeinen ist es nämlich nicht nötig, wenn auch wünschenswert, die Ablesung bei einer bestimmten Temperatur vorzunehmen, da die natürlichen Schwankungen im Drehungsvermögen eines Öles meist beträchtlich größer sind als die Unterschiede, die durch Temperaturschwankungen innerhalb weniger Grade hervorgerufen werden. Ausnahmen hiervon machen Citronen- und Pomeranzenöl, bei denen schon geringe Temperaturänderungen die Drehung verhältnismäßig stark beeinflussen. Es ist, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, notwendig, bei diesen beiden Ölen den Drehungswinkel bei + 20° zu bestimmen oder auf diese Temperatur umzurechnen. Näheres hierüber findet sich bei der Beschreibung dieser Öle im speziellen Teile.

---

[1]) In bezug auf die Handhabung des Polarisationsapparates muß auf das bekannte Werk von H. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen", II. Aufl., Braunschweig 1898, verwiesen werden.

Im folgenden ist mit α_D der im 100 mm langen Rohre bei Natriumlicht direkt abgelesene Drehungswinkel, mit $[\alpha]_D$ das nach der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

berechnete spezifische Drehungsvermögen bezeichnet, wobei l die Rohrlänge in Dezimetern und d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ausdrückt.

Feste Substanzen sind zur Bestimmung der Drehung in einer inaktiven Flüssigkeit zu lösen. Die Berechnung kann auf verschiedene Weise erfolgen, je nachdem man auf die Konzentration c (d. h. die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung) oder den Prozentgehalt p (d. h. die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 g Lösung) Bezug nimmt; in diesem Falle muß man auch das spezifische Gewicht der Lösung (d) kennen. Dreht die Lösung α Grad, so ist die spezifische Drehung des betreffenden Körpers:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

Die aus Lösungen abgeleitete spezifische Drehung ist bei den meisten Substanzen nicht ganz konstant, sondern ändert sich mit der Natur des Lösungsmittels, der Konzentration und der Temperatur[1]). Es ist daher notwendig, mit der spezifischen Drehung hierüber Näheres anzugeben, also beispielsweise zu schreiben: $[\alpha]_{D20^\circ} + 10^\circ$ in 43,5 %iger alkoholischer Lösung.

Brechungsvermögen. Zur Prüfung der ätherischen Öle ist verschiedentlich die Bestimmung des Brechungsindex n_D empfohlen worden. Bekanntlich bestehen zwischen chemischer Konstitution und Brechungsvermögen gewisse Beziehungen, und aus der Größe des Brechungsindex lassen sich in vielen Fällen Schlüsse auf die Anzahl und die Lagerung der doppelten Bindungen ziehen. Um brauchbare Resultate zu erhalten, sind aber chemisch einheitliche und besonders sorgfältig gereinigte Körper notwendig. Da die Brechungskoeffizienten der Bestandteile der ätherischen

---

[1]) Über den Einfluß der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen vgl. Landolt, Liebigs Annalen 189 (1877), 311; Rimbach, Zeitschr. f. physik. Chem. 9 (1892), 701.

Öle im großen und ganzen nur wenig voneinander verschieden sind, so sind sie bei den Ölen zum Nachweis von Verfälschungen lange nicht so gut geeignet wie andere Konstanten. So beeinflußt beispielsweise ein Zusatz von Terpentinöl das Brechungsvermögen des Citronenöls nur sehr wenig, verändert aber das Drehungsvermögen ganz bedeutend[1]).

Trotzdem wird der Brechungsindex in vereinzelten Fällen eine wertvolle Ergänzung der übrigen Konstanten bilden können, so daß seine Bestimmung nicht grundsätzlich zu unterbleiben braucht. Bei Besprechung der Öle werden wir auch in vielen Fällen auf diese Konstante Rücksicht nehmen und Grenzwerte angeben.

Sehr empfehlenswert für die Bestimmung ist das Pulfrichsche Refraktometer. Die Beobachtung geschieht bei Natriumlicht.

Die Änderungen, die der Brechungsindex mit der Temperatur erleidet, sind bei den einzelnen Ölen etwas verschieden und betragen im Durchschnitt etwa 0,00035[2]) bis 0,00046[3]) für einen Temperaturgrad. Sie sind insofern bemerkenswert, als der Brechungsindex ätherischer Öle innerhalb ziemlich enger Grenzen schwankt, nämlich zwischen 1,43 (Rautenöl, Cognacöl) und 1,61 (Cassiaöl). Es ist daher bei der Bestimmung genau auf die Temperatur zu achten. Gewöhnlich beobachtet man bei 20°, nur da, wo es die Konsistenz eines Öles nicht zuläßt, wie z. B. bei Rosenöl, wählt man eine höhere Temperatur; $n_{D20°}$ bedeutet also Brechungsindex für Natriumlicht bei 20° C. Eine Umrechnung mit Hilfe des oben angegebenen Faktors gibt nur annähernde Werte und ist für genaue Bestimmungen unzulässig.

Mit dem Alter des Öles nimmt der Brechungsindex infolge der Bildung von Oxydations- oder Polymerisationsprodukten zu, nur ausnahmsweise, wie z. B. beim Anethol[4]), wird er niedriger.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 50.

[2]) Ebenda Oktober 1910, 151.

[3]) Harvey u. Wilkie, Chemist and Druggist 76 (1910), 442. — Nach K. Irk [Pharm. Zentralh. 55 (1914), 831] beträgt die auf 1° entfallende Änderung für eine Temperatur zwischen 15 und 20° im Mittel 0,00043, zwischen 10 und 15° 0,00043, zwischen 20 und 30° 0,00045 und zwischen 10 und 30° 0,00044, im Durchschnitt also 0,00044. Seine Beobachtungen sind an 50 verschiedenen Ölen gemacht worden.

[4]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 38.

Erwähnt seien hier noch das spezifische und das molekulare Brechungsvermögen, obgleich sie nur für chemisch einheitliche Körper in Betracht kommen.

Das spezifische Brechungsvermögen oder die Brechungskonstante wird ausgedrückt durch die Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$ [1],

in der d das spezifische Gewicht ist, das bei derselben Temperatur ermittelt wurde wie der Brechungsindex. Durch Multiplikation des spezifischen Brechungsvermögens mit dem Molekulargewicht erhält man das molekulare Brechungsvermögen oder die Molekularrefraktion. Die Molekularrefraktion einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der Atomrefraktionen der Elemente.

Die früher gebräuchlichen Atomrefraktionen, die Landolt, Brühl und Conradi aufgestellt hatten, waren nicht für alle vier Linien $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ und D an ein und demselben Material beobachtet worden. Auch waren sie mit den abgerundeten Molekulargewichten (H = 1) berechnet worden, was bei wasserstoffreichen Verbindungen einen Unterschied von 0,1 ausmachen kann. Aus diesen und andern Gründen hat F. Eisenlohr[2]) eine Neuberechnung der Atomrefraktionen vorgenommen. Die von ihm für die D-Linie gefundenen Werte sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Tabelle der Atomrefraktionen für die D-Linie:

Gruppe CH_2	CH_2	4,618	Chlor	Cl	5,967
Kohlenstoff	C	2,418	Brom	Br	8,865
Wasserstoff	H	1,100	Jod	I	13,900
Carbonylsauerstoff ..	O''	2,211	Äthylenbindung	/=	1,733
Äthersauerstoff	O<	1,643	Acetylenbindung ...	/≡	2,398
Hydroxylsauerstoff ..	O	1,525			

Erstarrungspunkt. Bei einzelnen Ölen, nämlich beim Anis-, Sternanis-, Fenchel- und Rautenöl, gibt der Erstarrungspunkt einen guten Anhalt für die Beurteilung der Qualität. Bei den ersten drei Ölen zeigt ein hoher Erstarrungspunkt einen

---

[1]) Die obige Formel ist von Lorenz und Lorentz aufgestellt worden, die ältere, Gladstonesche Formel $\frac{n-1}{d}$ gibt nicht immer konstante Werte.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 75 (1910), 585; Chem. Zentralbl. 1911, Ia. 624.

großen Gehalt an Anethol, bei Rautenöl einen solchen an Methylnonylketon an.

Der Schmelzpunkt ist auch vereinzelt für die Bewertung der genannten Öle empfohlen worden, er eignet sich hierzu aber weniger, weil diese Öle ja keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemenge sind und daher nicht scharf und plötzlich durch die ganze Masse schmelzen, sondern zunächst erweichen und erst bei weiterem Erhitzen allmählich in eine klare Flüssigkeit übergehen. Die Folge davon ist natürlich, daß sich kein bestimmter Punkt, sondern nur ein Temperaturintervall angeben läßt, bei dem das betreffende Öl schmilzt. Der Erstarrungspunkt ist demgegenüber scharf und gut zu beobachten.

1/4 der wirklichen Größe
Fig. 67.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes kann sehr gut in dem bekannten Beckmannschen Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt werden. Einige kleine Abänderungen machen ihn für unsern Zweck besonders geeignet. Sie bestehen hauptsächlich in der Beseitigung der die Übersicht über den Quecksilberfaden des Thermometers beeinträchtigenden Korkverbindungen. Der im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) benutzte Apparat hat die aus Fig. 67 ersichtliche Form. Das Batterieglas *A* dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit oder des Kältegemisches. Das in dem Metalldeckel hängende starkwandige Probierrohr *B* bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr *C* und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Öles. Das Gefrierrohr *C* ist oben weiter und wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande des Rohres *B* aufliegt. Zur Fixierung von *C* sind im Rohre *B*, etwa 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Das in halbe Grade eingeteilte

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 49.

Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben läßt, festgehalten.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man das Batterieglas, je nach dem gewünschten Grade der Abkühlung, mit Wasser und Eisstückchen oder auch nur mit zerkleinertem Eis; nur ausnahmsweise wird es nötig sein, eine aus Eis und Kochsalz hergestellte Kältemischung anzuwenden. Dann gießt man in das Gefrierrohr so viel von dem zu untersuchenden Öle, daß es etwa 5 cm hoch darin steht, und bringt das Thermometer, das an keiner Stelle die Wand berühren darf, in die Flüssigkeit. Während des Abkühlens ist das überkaltete Öl vor Erschütterungen, die ein vorzeitiges Erstarren[1]) hervorbringen könnten, zu schützen. Ist das Öl genügend unterkühlt, so sucht man durch Reiben und Kratzen mit dem Thermometer an der Gefäßwand die Kristallisation einzuleiten. Sollte das nicht gelingen, so bringt man ein Kriställchen von erstarrtem Öl oder etwas festes Anethol oder bei Rautenöl Methylnonylketon in die Flüssigkeit, worauf das Erstarren unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Das Festwerden beschleunigt man durch fortwährendes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Öles nennt.

Eine genügende Unterkühlung des Öles ist erforderlich, weil das Erstarren sonst zu langsam vor sich geht und die Beobachtung dadurch erschwert wird. Anderseits dürfen die Öle aber auch nicht zu stark unterkühlt werden, da die Resultate sonst zu niedrig ausfallen. Praktisch brauchbare Werte erhält man, wenn man um etwa 5° unterkühlt. Anzuraten ist, stets unter denselben Bedingungen zu arbeiten, um die verschiedenen Qualitäten der einzelnen Öle von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus beurteilen zu können. Schimmel & Co. unterkühlen folgendermaßen:

Anethol auf	+ 16°	Sternanisöl auf	+ 10°
Anisöl „	+ 12°	Fenchelöl „	+ 3°.

Unter Umständen wird es angezeigt sein, direkt anzugeben, bis auf welchen Temperaturgrad das Öl abgekühlt worden ist.

---

[1]) Ein zu frühes Erstarren findet häufig dann statt, wenn das Öl nicht ganz klar filtriert ist, da suspendierte Staubpartikel die Veranlassung dazu geben können.

Die Erstarrungspunktsbestimmung, die zur Ermittlung des Cineolgehalts in Eucalyptusölen dienen kann[1]), ist auf S. 769 beschrieben worden.

Es mag noch erwähnt sein, daß man auch bei Rosenöl von einem Erstarrungspunkt spricht, hierunter aber die Temperatur versteht, bei der es Paraffinkristalle abzuscheiden beginnt, wenn es langsam abgekühlt wird.

Siedeverhalten und fraktionierte Destillation. Da die ätherischen Öle Gemenge verschieden siedender Substanzen sind, so kann von dem Siedepunkt eines ätherischen Öls, wie das häufig geschieht, streng genommen, nicht gesprochen werden. Man redet daher richtiger von einer Siedetemperatur und bezeichnet damit das Temperaturintervall, innerhalb dessen das Öl bei der einmaligen Destillation aus einem gewöhnlichen Siedekölbchen mit genügend weitem seitlichen Rohr (Fig. 68) ohne Anwendung einer Fraktioniervorrichtung übergeht. Von größter Wichtigkeit ist hierbei, daß der ganze in Betracht kommende Quecksilberfaden vom Dampf der Flüssigkeit umspült ist, ein Umstand, der häufig vernachlässigt wird, was zu fehlerhaften Resultaten führt. Man befestige das Thermometer möglichst derart, daß sich der betreffende Siedepunktsgrad wenig oberhalb des Abflußrohres befindet, doch ist natürlich darauf zu achten, daß die Quecksilberkugel nicht etwa in die Kugel des Kolbens oder gar in die Flüssigkeit hineinragt. Um letztere Übelstände zu vermeiden, benutzt man zweckmäßig Thermometer mit verkürzter Skala.

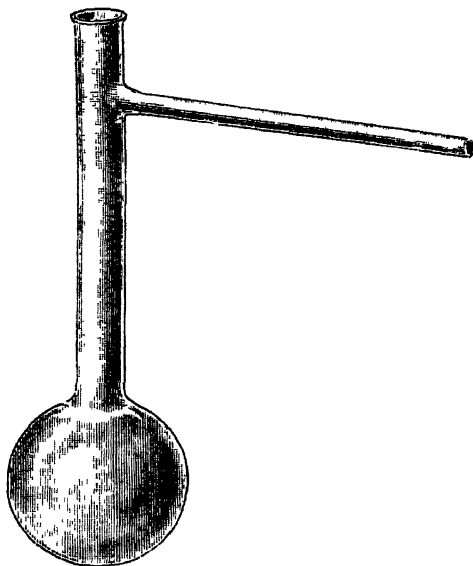



Fig. 68.

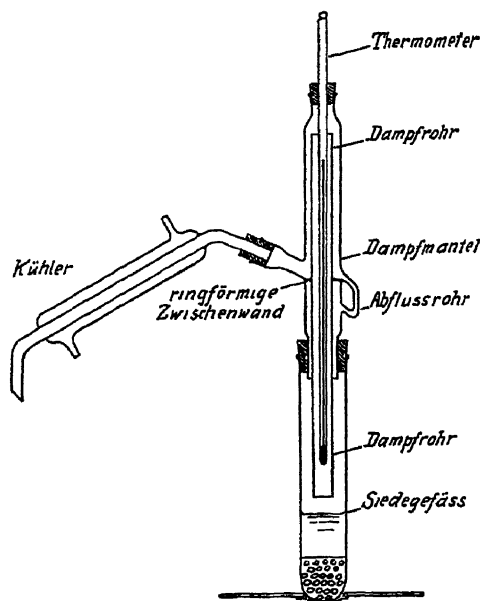
---

[1]) C. Kleber u. W. v. Rechenberg, Journ. f. prakt. Chem. **101** (1921), 171; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 25; **1926**, 51.

Von großer Bedeutung ist weiterhin das Tempo der Destillation, das man am besten so einrichtet, daß in der Minute 40 bis höchstens 60 Tropfen fallen[1]). Bei zu schneller Destillation findet, besonders wenn das seitliche Abflußrohr nicht die genügende Weite hat, durch Drosselung des Dampfes eine Erhöhung des Druckes und ein Ansteigen der Temperatur statt. Die Folge davon ist, daß man den betreffenden Siedepunkt zu hoch findet.

Fig. 69.

Zur Vermeidung des lästigen „Stoßens" der Siedeflüssigkeit gibt man in den Kolben einige Tariergranaten oder, noch besser, in kleine Stückchen zerbrochene Glaskapillaren[2]).

Zur Ausführung genauer Siedepunktsbestimmungen empfehlen Th. Paul und K. Schantz[3]) den in Fig. 69 abgebildeten Apparat, den sie folgendermaßen beschreiben:

In das Siedegefäß, das aus einem starkwandigen Probierrohr von etwa 18 cm Höhe und 20 mm lichter Weite besteht, wird eine ungefähr 3 cm hohe Schicht von Tariergranaten von 2 bis 2,5 mm Korngröße gebracht und hierauf wird so viel von der zu prüfenden Flüssigkeit zugefügt, daß ihre Oberfläche ungefähr 3,5 cm über den Granaten liegt. Hierzu sind etwa 15 ccm erforderlich. Auf diesem Siedegefäß wird mittels eines Korkes oder Schliffes der Siedeaufsatz befestigt. Er besteht aus einem Dampfrohr von etwa 11 mm

---

[1]) Bei der Bestimmung des Destillationsrückstandes von Cassiaöl muß man so schnell wie irgend möglich destillieren, da sonst eine Zersetzung des Zimtaldehyds unter Verharzung eintritt. Vgl. Treff, Zeitschr. f. angew. Chem. **39** (1926), 1308.

[2]) Nach W. Treff [Zeitschr. f. angew. Chem. **26** (1926), 1308] können Siedesteinchen aus zerstoßenen Tonscherben, die früher zur Verhinderung des Siedeverzugs empfohlen wurden, unter Umständen starke Zersetzungen herbeiführen. Beispielsweise wurden bei Anwendung von Tonscherben bei einer Destillation von Linalool 30 % in Terpene übergeführt.

[3]) Paul u. Schantz, Berl. Berichte **47** (1914), 2285; Arch. der Pharm. **257** (1919), 87.

lichter Weite und 23 cm Höhe, dessen oberer Teil von dem angeschmolzenen Dampfmantel von etwa 20 mm Weite und 20 bis 22 cm Länge umgeben ist. Dieser Dampfmantel ist an der Stelle, wo er mit Hilfe des Korkes im Probierglas befestigt ist, etwas verjüngt. Die ringförmige Anschmelzstelle, die in der Abbildung als ringförmige Zwischenwand bezeichnet ist, teilt den Dampfmantel in einen oberen und einen unteren Teil und liegt etwa 14 cm über dem unteren Rande des Dampfrohres. Das obere, etwas verjüngte Ende des Dampfmantels ist mit einem Kork verschlossen, in dem das Thermometer befestigt wird. Unmittelbar über der ringförmigen Zwischenwand ist ein Abflußrohr für die kondensierte Flüssigkeit angebracht, die auf diesem Wege in das Siedegefäß zurückfließen kann. Dieses Abflußrohr ist vor dem Einmünden in den unteren Teil des Dampfmantels etwas nach unten gebogen, damit sich ein Tropfen Flüssigkeit darin sammeln kann, die das Aufsteigen von Dampf durch dieses Abflußrohr verhindert. Auf der gegenüberliegenden Seite des Dampfmantels befindet sich der etwas nach oben gebogene Seitenstutzen, in welchem der Kühler mittels eines Korkes oder Schliffes befestigt wird. Die Mantellänge des Kühlers beträgt ungefähr 10 cm. Das Siedegefäß steht in der Mitte einer Asbestplatte, die an dieser Stelle eine runde Öffnung von 2 cm Durchmesser hat. Diese Öffnung ist von unten durch ein Messingdrahtnetz verschlossen. Die Asbestplatte ist so groß zu wählen (etwa von 10 cm Durchmesser), daß die strahlende Wärme des Brenners vom Thermometer abgehalten wird. Es empfiehlt sich, besonders bei über 100 Grad siedenden Flüssigkeiten, das Siedegefäß mit einem Luftmantel von 5 cm Durchmesser und 22 cm Höhe zu umgeben. Das Thermometer ist so weit in das Dampfrohr einzuführen, daß der Quecksilberfaden vollständig vom strömenden Dampf umgeben ist. Die Flammenhöhe ist so zu regeln, daß die Flüssigkeit eben lebhaft siedet.

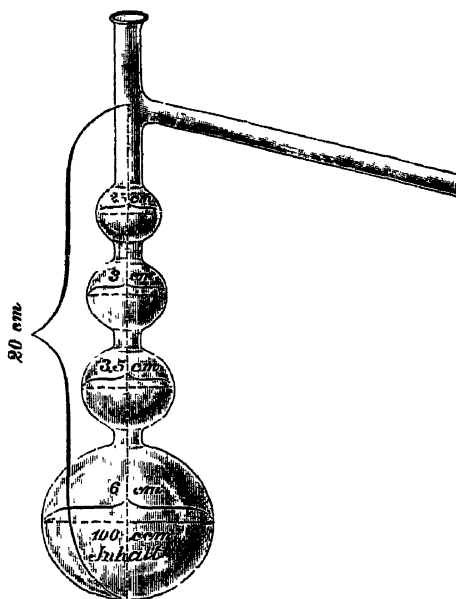
Die bloße Bestimmung der Siedetemperatur ist in erster Linie für einheitliche Verbindungen von Bedeutung, bei der Prüfung ätherischer Öle wird dagegen eine fraktionierte Destillation bessere Dienste leisten, wobei die einzelnen Fraktionen getrennt aufgefangen, ihrer Menge nach bestimmt und eventuell näher untersucht werden.

Die von verschiedenen Beobachtern gemachten Angaben über die innerhalb bestimmter Grade überdestillierenden Mengen desselben Öls stimmen selten überein, weil die Resultate sowohl durch die Form des Siedekolbens als auch durch die Destillationsgeschwindigkeit und den Barometerstand stark beeinflußt werden. Deshalb ist es notwendig, bei der Untersuchung von gewissen Fraktionen einzelner Öle Kölbchen von bestimmten Abmessungen zu benutzen und eine bestimmte Destillationsgeschwindigkeit einzuhalten. Zur Prüfung von Citronenöl, Rosmarinöl und Spiköl werden von Schimmel & Co. Ladenburgsche Kölbchen in der

in Fig. 70 angegebenen Größe angewandt[1]). Bei den genannten Ölen destilliert man von 50 ccm 5 ccm in der Weise über, daß in der Sekunde etwa 1 Tropfen fällt, und prüft das Destillat im Polarisationsapparat, wie es bei den einzelnen Ölen näher beschrieben ist.

Sollen aus einem Öl einzelne Bestandteile isoliert werden, so muß die fraktionierte Destillation häufig wiederholt werden, wobei man zweckmäßig einen der bekannten Fraktionieraufsätze anwendet. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung von Zersetzungen, oberhalb 200° siedende Anteile im Vakuum zu fraktionieren. Ester enthaltende Öle sind vor dem Fraktionieren zu verseifen, da die sich beim Sieden leicht abspaltenden Säuren die Fraktionierung stören und verändernd auf die Bestandteile des Öls einwirken können.

Fig. 70.

Im übrigen sei auf das Kapitel „Fraktionierte Destillation im Laboratorium" in dem Werk von C. von Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation[2]), verwiesen, in dem die Apparatur für die Destillation bei gewöhnlichem und vermindertem Luftdruck eingehend beschrieben ist, und das auch Siedepunktstabellen der Bestandteile der ätherischen Öle bei verschiedenen Drucken enthält.

Löslichkeit. Die ätherischen Öle sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigester, Schwefelkohlenstoff usw. sowie in konzentrierten Lösungen gewisser Salze, wie Natrium-

---

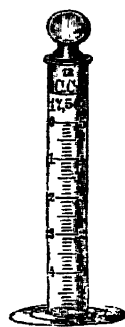
[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 46.

[2]) Verlag von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig 1923. Für den Buchhandel durch L. Staackmann, Leipzig.

salicylat und -benzoat[1]), leicht löslich. Die Hervorhebung dieser gemeinsamen Eigenschaft ist bei der Beschreibung der einzelnen Öle unterblieben. Eine Erscheinung, die manchmal fälschlich für eine unvollständige Löslichkeit angesehen wird, sei hier erwähnt. Es ist die beim Mischen einiger Öle mit Petroläther, Paraffinöl[2]), Benzol oder Schwefelkohlenstoff zu beobachtende Trübung, die von dem geringem Wassergehalt, den die Öle von ihrer Darstellung her besitzen, veranlaßt wird. Je sauerstoffreicher ein Öl ist, desto mehr Wasser vermag es zu lösen, und desto stärker trübt es sich dann mit den genannten Lösungsmitteln[3]). Die Trübung tritt nicht ein, wenn man das Öl vorher mit wasserfreiem Natriumsulfat vollständig getrocknet hat.

Fig. 71.

Obwohl sich alle Öle in absolutem Alkohol leicht lösen, ist nur ein Teil in verdünntem Alkohol vollständig löslich. Für die letztere Kategorie wird diese Eigenschaft zu einem praktischen und schnellen Prüfungsmittel. Das schwerlösliche Terpentinöl ist z. B. auf diese Weise in den in 70 %igem Alkohol[4]) löslichen Ölen nachweisbar. Die Löslichkeitsbestimmung ist sehr einfach. Man bringt in ein graduiertes Zylinderchen (Fig. 71) $^1/_2$ bis 1 ccm des zu prüfenden Öls und setzt von dem Alkohol in kleinen Portionen so lange unter

---

[1]) Die Eigenschaft zahlreicher Salze, die Löslichkeit von in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Stoffen beträchtlich zu erhöhen, bezeichnet C. Neuberg (Sitzungsberichte der Preuß. Akademie der Wiss. Berlin 1916, S. 1034) als Hydrotropie. In diesem Sinne hydrotropische Substanzen sind z. B. die Salze der Salicylsäure, der Benzoesäure, der Benzolsulfosäure, der Naphthoesäuren und ihrer Derivate, der Thiophencarbonsäure, der Brenzschleimsäure, der Phenylessigsäure und homologer fettaromatischer Säuren sowie der Säuren aus der hydroaromatischen Reihe. Die Hydrotropie äußern die genannten Stoffe gegen wasserunlösliche Substanzen der allerverschiedensten Stoffklassen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Nitroverbindungen, Basen, Alkaloide, Proteine, Farbstoffe, Stärke sowie Fette.

[2]) Eine Ausnahme macht Zimtaldehyd, der in Petroläther und in Paraffinöl so gut wie unlöslich ist. Infolgedessen lösen sich auch Cassiaöl und Ceylon-Zimtöl nur schwer oder unvollständig in den genannten Medien.

[3]) Mischt man ein sauerstoffreiches Öl, wie Bergamottöl, mit einem terpenreichen, wie Terpentinöl oder Pomeranzenöl, so trübt sich die Mischung ebenfalls durch Wasserausscheidung.

[4]) Die Angaben beziehen sich in diesem Buche stets auf Volumprozente.

kräftigem Umschütteln hinzu, bis Lösung erfolgt. Löst sich ein unter normalen Verhältnissen lösliches Öl nicht, so kann man manchmal aus der Art der Trübung und der Ausscheidung des nicht löslichen Teils Schlüsse auf die Verfälschung ziehen. Petroleum schwimmt beispielsweise oben auf dem 70 %igen Alkohol, während sich fettes Öl in Tropfen am Boden absetzt.

Zur Prüfung ätherischer Öle dienen Alkohole der verschiedensten Stärken. In der nachstehenden Tabelle sind die bisher in Anwendung gekommenen aufgeführt mit gleichzeitiger Angabe der für $\frac{15°}{15°}$ gültigen spezifischen Gewichte[1]).

Volumprozente	$d_{15°}^{15°}$	Volumprozente	$d_{15°}^{15°}$
30	0,9656	69	0,8928
40	0,9521	70	0,8904
50	0,9347	80	0,8642
56	0,9226	82	0,8586
60	0,9139	85	0,8499
62	0,9094	90	0,8343
65	0,9025	95	0,8165
68	0,8953	98	0,8040

Über die Erniedrigung des spezifischen Gewichts der zu den Löslichkeitsbestimmungen am meisten angewandten Alkohole bei Temperaturerhöhung gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Volumprozente	$d_{15°}$	Differenz pro Grad	$d_{25°}$	Differenz pro Grad	$d_{30°}$
70	0,8904	0,0008	0,8820	0,0008	0,8781
80	0,8642	0,0009	0,8551	0,0008	0,8512
90	0,8343	0,0009	0,8256	0,0008	0,8215
95	0,8165	0,0008	0,8085	0,0008	0,8045

Um das Vorrätighalten von Alkoholen verschiedener Stärke zu umgehen, hat Dowzard[2]) ein anderes Prüfungsverfahren vorgeschlagen, das sich zwar nicht eingeführt hat, das aber immerhin erwähnenswert ist. Danach werden genau 5 ccm Öl in 10 ccm absoluten Alkohols ($d_{15,5°}$ 0,799) gelöst und zur Lösung aus einer

---

[1]) Nach K. Windisch, Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spezifischen Gewicht. Berlin 1893.

[2]) Chemist and Druggist 57 (1900), 169.

Bürette unter Umschwenken tropfenweise so viel Wasser hinzugelassen, bis dauernde Trübung erfolgt. Die Anzahl der hierzu verbrauchten ccm Wasser wird mit 100 multipliziert, das Produkt ist die Löslichkeitszahl („solubility value"). Bei Bergamottöl ermittelte Dowzard zwischen 220 und 290.

Eine von Gattefossé[1]) vorgeschlagene Änderung besteht darin, daß mit Hilfe eines Tropfenzählers zu 3 Tropfen Öl in 30 Tropfen 93 %igem Spiritus so lange Wasser zugeträufelt wird, bis eine Trübung bestehen bleibt. Die so gefundene Tropfenzahl ist der gesuchte Löslichkeitskoeffizient, der um so höher ist, je leichter sich das betreffende Öl löst. Der Hauptunterschied von dem Dowzardschen Verfahren liegt darin, daß dieser absoluten Alkohol anwendet.

Viskosität. Die Bestimmung der Viskosität als Prüfungsmethode für ätherische Öle ist zuerst von Dowzard[2]) in Vorschlag gebracht worden, sie hat sich aber nicht bewährt und nie praktischen Wert erlangt. Als Grund für das Versagen sehen Querzigh und Moreschini[3]) die Mangelhaftigkeit der bisher dazu benutzten Apparate an und schlagen ein von Scarpa konstruiertes Instrument vor, das brauchbare Resultate liefern soll und den Vorteil bietet, daß man mit kleinen (5 oder selbst 1 ccm) Flüssigkeitsmengen arbeiten kann.

Auch de Jong und van Harpen[4]) vertreten die Ansicht, daß sich die Messung der Viskosität von ätherischen Ölen bei geeigneter Verbesserung der Methode und der Apparate als wertvolles Hilfsmittel für die Prüfung erweisen wird. Nach den Erfahrungen, die Schimmel & Co.[5]) mit der Viskositätsbestimmung an Citronell- und Citronenölen machten, ist diese Untersuchungsmethode nicht empfehlenswert, da sie leicht zu Trugschlüssen führt.

---

[1]) Parfum. moderne 3 (1910), 97.

[2]) Chemist and Druggist 57 (1900), 169.

[3]) Rendiconti della Soc. chim. ital., fasc. XIII (1913); Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 122.

[4]) Berichten van de Afd. Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut 1923, Nr. 13; Rec. trav. chim. Pays-Bas 43 (1924), 687; Chem. Zentralbl. 1924, II. 2797.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 26; 1924, 19; 1925, 143.

Chemische Prüfungsmethoden.

Die rationelle Prüfung eines ätherischen Öls auf chemischem Wege ist nur dann möglich, wenn seine Zusammensetzung oder doch wenigstens seine Hauptbestandteile bekannt sind. Die chemische Untersuchung muß möglichst darauf gerichtet sein, die als wertvoll erkannten Komponenten zu isolieren und quantitativ zu bestimmen. Die Prüfungsmethoden haben sich also der Analyse des Öls anzupassen. Wäre diese eigentlich selbstverständliche Voraussetzung schon früher allgemein anerkannt gewesen, so wären wohl jene Untersuchungsmethoden, die man als quantitative Reaktionen bezeichnet, wie beispielsweise die Jodabsorption, oder die Maumenésche Schwefelsäureprobe, die bei den fetten Ölen gute Resultate geliefert hatten, nicht ohne weiteres auf die ätherischen Öle übertragen worden.

Die fetten Öle sind eine Gruppe chemisch nahe verwandter Körper; sie sind Glyceride der Fettsäure- und Ölsäurereihe. Die Bestandteile der ätherischen Öle hingegen gehören den verschiedensten Körperklassen an. Unter ihnen finden sich Terpene, Sesquiterpene, Paraffine, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Phenole, Äther, Oxyde und Ester. Kann es deshalb wundernehmen, wenn die bei den fetten Ölen brauchbaren Prüfungsweisen bei den ätherischen Ölen versagen? Oder hat es Sinn, die fetten und ätherischen Öle denselben Reaktionen zu unterwerfen, nur weil sie die gemeinsame Bezeichnung „Öle“ führen?

Die Anwendung der Hüblschen Jodadditionsmethode auf die ätherischen Öle ist von Barenthin[1]), Kremel[2]), Williams[3]), Davies[4]), Snow[5]) und in abgeänderter Form von Huerre[6]) empfohlen worden. Durch Gegenüberstellung der von den einzelnen Beobachtern erhaltenen Resultate konnte es Cripps[7])

---

[1]) Arch. der Pharm. 224 (1886), 848.

[2]) Pharm. Post 21 (1888), 789, 821.

[3]) Chem. News 60 (1889), 175.

[4]) Pharmaceutical Journ. III. 19 (1889), 821.

[5]) Ebenda III. 20 (1889), 4.

[6]) Journ. de Pharm. et Chim. VII. 20 (1919), 216; Chem. Zentralbl. 1920, II. 406; Bericht von Schimmel & Co. 1920, 95.

[7]) Chem. News 60 (1889), 236.

nicht schwer fallen, die gänzliche Unbrauchbarkeit dieser Methode darzutun. Daran ändert der Umstand wenig, daß immer wieder vereinzelte Analytiker für die Methode eintreten[1]).

Die Verwendung von Brom an Stelle des Jods wurde zuerst von Levallois[2]) und von Klimont[3]) vorgeschlagen. Sie ist später wieder von Vaubel[4]) sowie von Moßler[5]) empfohlen worden, doch ist sie schon deswegen von sehr problematischem Wert, weil man bei der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung ätherischer Öle oft kein Urteil darüber haben wird, mit welchen Verbindungen das Brom eigentlich reagiert. Sie wird daher bestenfalls ein Notbehelf bleiben.

Nach der Mauменéschen Probe[6]) wird das zu untersuchende fette Öl in einem bestimmten Verhältnis mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die dabei stattfindende Temperaturerhöhung gemessen. Ihre Anwendung auf ätherische Öle ist von Williams[7]) sowie von Duyk[8]) befürwortet worden, sie hat aber in die Praxis ebensowenig Eingang gefunden wie die vorhergenannten Proben.

In dieselbe Kategorie wie diese Methoden gehören auch die vielfach empfohlenen Farbreaktionen, die darin bestehen, daß beim Zusammenbringen von irgend einem chemischen Agens, meist Schwefelsäure oder Salpetersäure, mit einem ätherischen Öle irgend eine Färbung hervorgerufen wird, die in den seltensten Fällen auf einen bestimmten chemischen Vorgang zurück-

---

[1]) Sanglé-Ferrière u. Cuniasse, Journ. de Pharm. et Chim. II. 17 (1903), 169; Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 83. — Hudson-Cox u. Simmons, Analyst 29 (1904), 175; Pharmaceutical Journal 72 (1904), 861; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 81. — Worstall, Journ. Soc. chem. Industry 23 (1904), 302; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 87. — Harvey, Journ. Soc. chem. Industry 23 (1904), 413; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 88.

[2]) Compt. rend. 99 (1884), 977.

[3]) Chem.-Ztg. 18 (1894), 641.

[4]) Zeitschr. f. öff. Chem. 11 (1905), 429; Chem. Zentralbl. 1906, I. 199; Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 60.

[5]) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 45 (1907), 223, 235, 251, 267, 283, 299; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 118.

[6]) Compt. rend. 92 (1881), 721.

[7]) Chem. News 61 (1890), 64; Chem. Zentralbl. 1890, I. 736.

[8]) Bull. de l'Académie roy. de médec. de Belgique. 1897; Journ. de Pharm. et Chim. VI. 7 (1898), 244; Chem. Zentralbl. 1898, I. 860.

zuführen ist. Da die entstehenden Farbnüancen schwer zu beschreiben sind, häufig ineinander übergehen und daher leicht Veranlassung zu Irrtümern geben können, so sind die Farbreaktionen im allgemeinen als unbrauchbar zu bezeichnen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß in dem einen oder anderen speziellen Falle eine Farbreaktion bei der Erkennung von Verfälschungen gute Dienste leisten kann, besonders dann, wenn es sich um die Charakterisierung gewisser, aus den Ölen abgeschiedener Einzelbestandteile (z. B. Cadinen, Sylvestren) handelt. Als beweisend ist sie allein aber niemals anzusehen.

Außer den aufgezählten Prüfungsweisen sind im Laufe der Zeit noch viele andere vorgeschlagen worden, die aber ebensowenig wie jene eine praktische Bedeutung erlangt haben. Es sollen hier nur solche Methoden besprochen werden, die sich bei der Untersuchung ätherischer Öle wirklich bewährt haben.

Die Verseifung. Durch die wissenschaftliche Untersuchung ist festgestellt worden, daß die ätherischen Öle vielfach esterartige Verbindungen enthalten, deren Komponenten Alkohole, gewöhnlich der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$, einerseits und Säureradikale der Fettsäurereihe andrerseits sind.

Die fast ausnahmslos wohlriechenden Ester sind häufig als die wichtigsten Bestandteile der Öle zu betrachten. So ist das Linalylacetat der Träger des Geruchs im Bergamottöl; derselbe Ester findet sich auch im Lavendelöl und kommt neben anderen Verbindungen auch im Petitgrainöl vor.

Die in verschiedenen Fichtennadelölen aufgefundenen Ester des Borneols sind an der Bildung des Fichtenaromas wesentlich beteiligt. Menthylacetat wird in den Pfefferminzölen angetroffen und der Geranylester der Tiglinsäure in den verschiedenen Geraniumölen.

Die quantitative Bestimmung der Ester ist für die Beurteilung der Öle immer wertvoll, selbst dann, wenn die Ester für den Geruch von nur untergeordneter Bedeutung sind. Viel wichtiger aber und geradezu die einzige rationelle Methode zur Qualitätsprüfung ist die Bestimmung in den Fällen, wo die Ester die Träger des charakteristischen Geruchs sind, wie beim Bergamottöl und beim Lavendelöl. Die Bestimmung geschieht nach der Methode der quantitativen Verseifung, wie sie bei der Analyse

der Fette schon lange angewandt wird. Ihre Anwendung auf die ätherischen Öle ist zuerst von A. Kremel[1]) angeregt worden. Praktische Bedeutung erlangte dieser Vorschlag erst, als man durch die wissenschaftliche Forschung die Natur der verseifbaren Verbindungen kennengelernt hatte.

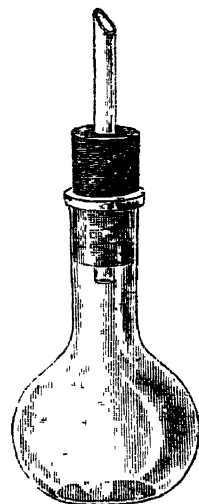
Kremel unterscheidet Säurezahl (S. Z.), Esterzahl (E. Z.) und Verseifungszahl (V. Z.). Die Säurezahl drückt aus, wieviel mg KOH notwendig sind, um die in 1,00 g Öl enthaltene Menge freier Säure zu neutralisieren. Die Esterzahl gibt das zur Verseifung des in 1,00 g Öl enthaltenen Esters verbrauchte Kali in Milligrammen an. Die Verseifungszahl ist die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Die ätherischen Öle enthalten mit wenigen Ausnahmen, wie z. B. Irisöl, Geraniumöl und Vetiveröl, nur sehr geringe Mengen freier Säure, nur alte, zum Teil verdorbene Öle pflegen etwas höhere Säurezahlen aufzuweisen. Es ist anzuraten, bei der Prüfung der Öle nicht einfach die Verseifungszahl festzustellen, sondern Säurezahl und Esterzahl getrennt zu bestimmen, da es vorgekommen ist, daß den Ölen zur scheinbaren Erhöhung des Estergehalts Säuren zugesetzt waren.

Fig 72.

Es sei erwähnt, daß in allen Ölen, die Aldehyde enthalten, die Esterbestimmung durch Verseifung nicht ausgeführt werden kann, da dabei ein durch die Zersetzung der Aldehyde bedingter, mit der Dauer der Einwirkung steigender Mehrverbrauch von Alkali stattfindet, der aber keine Auskunft über die Menge des zerstörten Aldehyds gibt.

Fehler in der Bestimmung treten auch bei Gegenwart von Phenolen ein, die deshalb vor der Verseifung durch Ausschütteln mit verdünnter (3- bis 5 %iger) wäßriger Lauge zu entfernen sind, wenn man nicht in solchen Fällen überhaupt auf die Feststellung des Estergehalts verzichten will.

Die Verseifung führt man mit Hilfe von alkoholischer Halbnormal-Kalilauge in einem 100 ccm haltenden, weithalsigen Kölbchen aus Kaliglas aus (Fig. 72). Ein etwa 1 m langes, durch

---

[1]) Pharm. Post **21** (1888), 789, 821.

einen durchbohrten Stopfen gestecktes Glasrohr dient als Rückflußkühler. In ein solches Kölbchen wiegt man 1,5 bis 2 g Öl auf 1 cg genau ab, verdünnt mit ungefähr der doppelten Menge säurefreien, starken Alkohols und neutralisiert nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung vorsichtig mit Halbnormal-Kalilauge. Die Reaktion ist beendet, sobald die auftretende Rotfärbung beim Umschwenken des Gefäßes nicht sofort wieder verschwindet; eine später wieder eintretende Entfärbung rührt daher, daß das überschüssige Alkali verseifend auf den Ester einwirkt.

Man hat gefunden[1], daß sich der Alkohol bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator wie ein Alkali verbrauchender Stoff verhält. Dies hat seinen Grund nicht in einem Säuregehalt des Alkohols, sondern in der umlagernden Wirkung des Alkohols auf Phenolphthalein. Bei Titrierungen in weingeistiger Lösung ist daher der Alkaliverbrauch des Alkohols vorher festzustellen und bei der Berechnung in Abzug zu bringen. Die Korrektur kann in dieser Weise angebracht werden, weil der Alkaliverbrauch eines wäßrigen Alkohols annähernd dem Alkoholgehalt proportional ist. Auch kann man so verfahren, daß man den Alkohol vorher mit Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein „neutralisiert".

Nach dem Abstumpfen der Säure, wozu oft nur 2 bis 3 Tropfen Halbnormal-Kalilauge nötig sind, fügt man 10 ccm oder auch mehr[2] Lauge hinzu, erhitzt das Kölbchen, nach Zugabe einiger Siedesteinchen oder besser in kleine Stückchen zerbrochener Glaskapillaren mit aufgesetztem Kühlrohr eine Stunde oder länger (siehe unten) auf dem Dampfbade[3], läßt dann erkalten

---

[1] R. Wegscheider, Über den Einfluß des Äthylalkohols auf den Farbenumschlag des Phenolphthaleins, Zeitschr. physik. Chem. **100** (1922), 532.

[2] In den meisten Fällen genügen 10 ccm, nur bei Ölen mit hohem Estergehalt (Römisch Kamillenöl, Wintergrünöl) muß man 20 bis 30 ccm Lauge nehmen, um einen genügenden Überschuß davon zu haben, worauf sehr zu achten ist. Aus dem gleichen Grunde nehme man auch bei unbekannten Ölen wenigstens 20 ccm Lauge zur Verseifung. Bei reinen Estern ist je nach der Größe des Moleküls und der Anzahl der Carboxylgruppen noch mehr erforderlich, z. B. zur Verseifung von 2 g Methylformiat 67 ccm Halbnormal-Kalilauge.

[3] Das von Helbing (Helbings Pharmacological Record Nr. 30, S. 4) angewandte Verseifungsverfahren im geschlossenen Gefäße, also unter Druck, lieferte, wie die von Schimmel & Co. angestellten Versuche ergaben, für Bergamottöl um 1 bis 2 % höhere Resultate als die Verseifung im offenen Kölbchen. Der Grund hierfür ist der, daß Linalool bei der Verseifung unter Verbrauch von Kali angegriffen wird, während es beim Kochen im offenen

und titriert den Überschuß von Lauge mit Halbnormal-Schwefelsäure zurück. In solchen Fällen, wo der Farbenumschlag schlecht zu erkennen ist, wie z. B. bei Kamillenöl, Wermutöl u. a., verdünnt man den Kolbeninhalt zweckmäßig mit 50 ccm oder auch mehr Wasser.

Eine wesentliche Abkürzung der Verseifungsdauer erreicht man nach Slack[1]), wenn man zur Herstellung der Kalilauge nicht Äthylalkohol, sondern Benzylalkohol verwendet; bei Lavendelöl war die Verseifung schon nach 5 Minuten langem Kochen vollständig beendet. Es hängt dies damit zusammen, daß sich der Prozeß hier bei einer wesentlich höheren Temperatur abspielt, denn Äthylalkohol siedet bei 78° und Benzylalkohol bei 205°. Infolgedessen findet die Verseifung auch nicht, wie sonst, auf dem Wasserbade statt, sondern es muß über freier Flamme gekocht werden. Man verwendet entweder eine Halbnormallösung oder eine Normallösung. Da Benzylalkohol selbst manchmal eine geringe Säure- und Esterzahl aufweist, so sind diese nötigenfalls zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen, besonders dann, wenn er außerdem zum Verdünnen des Öls benutzt wird. Nach der Verseifung läßt man die Mischung abkühlen, verdünnt mit einer entsprechenden Menge neutralisierten Methylalkohols und titriert dann mit Halbnormal-Säure zurück.

Auch butylalkoholische Kalilauge, die sich bei fetten Ölen, Fetten und Wachsen bewährt hat, kann wohl bei der Analyse schwer verseifbarer ätherischer Öle Verwendung finden[2]).

Was die Verseifungsdauer bei Anwendung von äthylalkoholischer Halbnormal-Kalilauge anbetrifft, so genügt für die meisten Ester eine viel kürzere Zeit als eine Stunde. Bei Bergamottöl ist die Reaktion schon in 10 Minuten beendet. Um auf alle Fälle sicher zu gehen und stets unter denselben Bedingungen zu arbeiten, erhitzt man aber länger, was keinen schädlichen Einfluß hat[3]).

Kölbchen keine Veränderung erleidet. Später bestätigten Helbing und Passmore [Chemist and Druggist 47 (1895), 585], daß die Verseifung im offenen Gefäße am Rückflußkühler der Autoklavenverseifung vorzuziehen sei. Ebensowenig scheint die sogenannte kalte Verseifung, die außerdem noch den Nachteil des größeren Zeitaufwandes hat, bei den ätherischen Ölen angebracht zu sein, da nach Henriques [Zeitschr. f. angew. Chem. 10 (1897), 399] Linalool nach 12stündiger Einwirkung des Alkalis die V. Z. 4,2, Geraniol bei derselben Behandlung eine solche von 2,8 lieferte.

[1]) Chemist and Druggist 87 (1915), 673.

[2]) Vgl. Pardee, Hasche u. Reid, Journ. ind. eng. Chem. 12 (1920), 481; Bericht von Schimmel & Co. 1920, 95.

[3]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 16.

Nur einige Ester brauchen zur vollständigen Verseifung nicht nur ein längeres Sieden, sondern auch einen gewissen Überschuß an Alkali[1]).

Bei Anwendung von 1,5 g Öl sind zu erhitzen:

Menthylacetat	1 1/2 Stdn.	mit	20 ccm	alkohol.	Halbn.-Kalilauge
Terpinylacetat	3 „	„	40 „	„	„ „
Bornylisovalerianat	3 „	„	30 „	„	„ „
Menthylisovalerianat	6 „	„	60 „	„	„ „

Reclaire[2]) bestimmte die Verseifungszahl einiger Isovalerianate nach 1-, 2-, 3-, 5- und 6stündigem Kochen mit einer der Verseifungszahl entsprechenden Menge überschüssiger alkoholischer Halbnormal- und Normalkalilauge. Aus den Versuchen ging hervor, daß Isoamylisovalerianat, Äthyl-, Benzyl-, Cinnamyl-, Geranyl-, Lauryl-, Octyl-, Phenyläthyl- und Santalylisovalerianat ebenso leicht verseift wurden wie die meisten Acetate, Butyrate usw. Hingegen waren Citronellylisovalerianat und vor allem Bornyl- und Menthylisovalerianat schwerer verseifbar. Die Valerianate andrer sekundärer Alkohole, wie die des Methylheptenols, des Cyclohexanols und des Phenylmethylcarbinols erwiesen sich als leicht verseifbar. — Auf Grund seiner Versuche empfiehlt Reclaire bei der Verseifung und Bestimmung von Valerianaten alkoholische Normalkalilauge an Stelle von alkoholischer Halbnormal-Kalilauge zu verwenden (20 ccm für 1,5 g Ester) und die Verseifungsdauer auf 2 Stunden auszudehnen. Eine Ausnahme machen Bornyl- und Menthylisovalerianat, die mit alkoholischer Normalkalilauge — wie oben ausgeführt auch mit Halbnormallauge — *erst nach 3- bzw. 6stündigem Kochen vollständig verseift werden.*

Die Berechnung des Ergebnisses der Verseifung geschieht nach folgender Formel:

$$\left.\begin{array}{l}\text{S. Z.}\\ \text{E. Z.}\\ \text{V. Z.}\end{array}\right\} = \frac{28 \cdot a}{s}.$$

Hierin bedeutet a die Anzahl der verbrauchten ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge und s die angewandte Ölmenge in Grammen:

Hat man von einem Bergamottöl 1,50 g angewandt und zum Neutralisieren der freien Säure 0,1 ccm, zur Verseifung 6,0 ccm Halbnormal-Kalilauge gebraucht, so ist

die Säurezahl (S. Z.) $= \frac{28 \cdot 0{,}1}{1{,}5} = 1{,}87$,

die Esterzahl (E. Z.) $= \frac{28 \cdot 6{,}0}{1{,}5} = 112{,}0$ und

die Verseifungszahl (V. Z.) $= \frac{28 \cdot (0{,}1 + 6{,}0)}{1{,}5} = 113{,}87 = 1{,}87 + 112{,}0$.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 93.

[2]) Deutsche Parf.-Ztg. **10** (1924), 189.

Aus der Esterzahl läßt sich der Gehalt an Ester oder Alkohol nach folgenden Formeln berechnen:

$$\% \text{ Ester} = \frac{\text{E. Z.} \cdot m}{560 \cdot b}; \quad \% \text{ Alkohol} = \frac{\text{E. Z.} \cdot m_1}{560}.$$

Hierbei bedeutet m das Molekulargewicht des betreffenden Esters, m_1 das des zugehörigen Alkohols und b die Basicität der zugehörigen Säure.

Für die am häufigsten in den ätherischen Ölen anzutreffenden Alkohole, $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol, Linalool, Borneol, Isopulegol), $C_{10}H_{20}O$ (Menthol, Citronellol), $C_{15}H_{24}O$ (Santalol), $C_{15}H_{26}O$ (Cedrol), und deren Essigester lauten die Formeln:

1. $C_{10}H_{18}O$: $\% \text{ Essigester} = \frac{\text{E. Z.} \cdot 196}{560}; \quad \% \text{ Alkohol} = \frac{\text{E. Z.} \cdot 154}{560}$
2. $C_{10}H_{20}O$: % „ $= \frac{\text{E. Z.} \cdot 198}{560}$; % „ $= \frac{\text{E. Z.} \cdot 156}{560}$
3. $C_{15}H_{24}O$: % „ $= \frac{\text{E. Z.} \cdot 262}{560}$; % „ $= \frac{\text{E. Z.} \cdot 220}{560}$
4. $C_{15}H_{26}O$: % „ $= \frac{\text{E. Z.} \cdot 264}{560}$; % „ $= \frac{\text{E. Z.} \cdot 222}{560}$

Der Faktor b ist hier in Wegfall gekommen, da Essigsäure einbasisch ist.

Bei dem oben als Beispiel angeführten Bergamottöl, dessen Ester aus Linalylacetat ($CH_3COOC_{10}H_{17}$) und dessen Alkohol aus Linalool ($C_{10}H_{18}O$) besteht, ergeben sich hiernach folgende Werte:

$$\% \text{ Linalylacetat} = \frac{112{,}0 \cdot 196}{560} = 39{,}20,$$

$$\% \text{ Linalool} = \frac{112{,}0 \cdot 154}{560} = 30{,}80.$$

Unter Umgehung der Esterzahl findet man den Prozentgehalt an Ester und Alkohol direkt nach folgenden Gleichungen:

$$\% \text{ Ester} = \frac{a \cdot m}{20 \cdot s \cdot b}; \quad \% \text{ Alkohol} = \frac{a \cdot m_1}{20 \cdot s}.$$

Die einzelnen Buchstaben haben hier dieselbe Bedeutung wie in den vorhergehenden Formeln.

Für die oben angeführten Alkohole $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ befindet sich am Schluß dieses Kapitels auf S. 808 eine Tabelle (I), die den der gefundenen Esterzahl entsprechenden

Prozentgehalt des Öles an Essigsäureester[1]) oder Alkohol direkt angibt. Der Gebrauch der Tabelle ist ohne weiteres klar. Hat man bei Bergamottöl die Esterzahl 112 gefunden, so sucht man diese Zahl in der mit $C_{10}H_{18}O$ überschriebenen Abteilung auf und findet in der die Überschrift „Acetat" führenden Kolonne die den Prozentgehalt des Bergamottöls an Linalylacetat angebende Zahl 39,20. Diese 39,20 % Acetat entsprechen, wie aus der nächsten, „Alkohol" überschriebenen Kolonne hervorgeht, 30,80 % Linalool.

Um für die genannten Alkohole überhaupt jede Rechnung zu ersparen, haben wir noch eine weitere Tabelle II (S. 822) beigegeben, aus der die Esterzahl (Säurezahl, Verseifungszahl) sowie der entsprechende Gehalt an Acetat und Alkohol unmittelbar aus der Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge ersehen werden können, wenn genau 1,50 g Öl in Arbeit genommen werden.

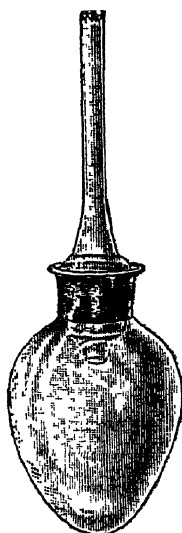
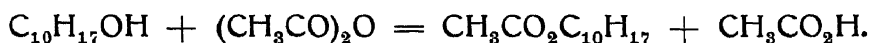



Fig 73.

Acetylierung. Viele ätherische Öle enthalten als wichtige Bestandteile Alkohole verschiedener Zusammensetzung, z. B. Borneol, Geraniol, Terpineol, Linalool, Thujylalkohol, Menthol, Citronellol und Santalol. Zur quantitativen Bestimmung kann man ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, mit dem sie sich beim Erhitzen zu Essigsäureestern umsetzen, benutzen. Als Beispiel für den Reaktionsverlauf sei die Bildung des Geranylacetats angeführt:

$$C_{10}H_{17}OH + (CH_3CO)_2O = CH_3CO_2C_{10}H_{17} + CH_3CO_2H.$$

Zur Acetylierung[2]) werden 10 ccm des Öles mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid[3]) unter Zusatz von etwa 2 g geschmolzenem Natriumacetat und einigen Siedesteinchen in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen (Fig. 73) 1 Stunde auf dem Sandbade im gleichmäßigen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und erwärmt unter mehrmaligem Umschütteln ¼ Stunde auf

[1]) Bei Geraniol auch an Tiglinat. Tab. I, S. 821.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 65.

[3]) Zum Abmessen sind Pipetten mit doppelt durchbohrtem Glashahn recht brauchbar.

dem Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, scheidet nach abermaligem Erkalten das Öl im Scheidetrichter ab und wäscht es so lange mit Wasser oder besser Kochsalzlösung aus, bis die Reaktion neutral ist[1]).

Da bei Anwendung von chlorhaltigem Essigsäureanhydrid die Bestimmungen des Alkoholgehalts zu hoch ausfallen, hat man auf die Qualität jenes zu achten. Nach Salamon[2]) enthält 80 %iges Anhydrid meist Acetylchlorid, während 91 %iges frei davon sein soll. Man bestimmt Essigsäureanhydrid nach Reclaire[3]) durch Titration mit carbonatfreier Lauge in folgender Weise: 10 g Essigsäureanhydrid werden mit 75 ccm kohlensäurefreiem Wasser $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Von der nach dem Abkühlen mit kohlensäurefreiem Wasser auf 500 ccm gebrachten Lösung werden 50 ccm mit carbonatfreier Halbnormal-Kalilauge titriert. Als Indikator dient Phenolphthalein. Gute Resultate werden nur erhalten, wenn man carbonatfreie Lauge und kohlensäurefreies Wasser verwendet.

Von dem mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron getrockneten, acetylierten Öle werden 1,5 bis 2 g nach dem auf Seite 719 beschriebenen Verfahren mit 20 ccm[4]) alkoholischer Halbnormal-Kalilauge verseift, nachdem man vorher die etwa noch vorhandene freie Säure sorgfältig neutralisiert hat. Die der Esterzahl entsprechende prozentuale Menge Alkohol, bezogen auf das ursprüngliche, nicht acetylierte Öl, ist aus der am Schluß dieses Kapitels auf Seite 808 beigefügten Tabelle I[5]) zu ersehen, die nach folgender Formel berechnet ist:

$$\%\ \text{Alkohol im urspr. Öl} = \frac{a \cdot m}{20 \cdot (s - a \cdot 0{,}021)}.$$

m = Molekulargewicht des betreffenden Alkohols,
a = verbrauchte ccm Halbnormal-Kalilauge,
s = angewandte Menge acetylierten Öls in Grammen.

---

[1]) Man kann auch so verfahren, daß man die freie Säure vorher mit Sodalösung abstumpft und hierauf bis zur neutralen Reaktion auswäscht. Hierbei wirkt aber störend, daß sich die Sodalösung bisweilen schlecht von dem Öle trennt, so daß der oben angegebene Weg vorzuziehen ist.

[2]) Perfum. Record 13 (1922), 357.

[3]) Ebenda 148.

[4]) Bei Ölen mit sehr hohem Alkoholgehalt, wie z. B. bei Citronellölen, empfiehlt Treff [Zeitschr. f. angew. Chem. 39 (1926), 1309], damit ein genügender Überschuß von Alkali vorhanden ist, 30 ccm Lauge anzuwenden.

[5]) Bei Verwendung von genau 1,50 g acetylierten Öls findet man den Alkoholgehalt in der auf S. 822 befindlichen Tabelle II direkt aus der Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge.

Um aus den verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge den Alkoholgehalt zu berechnen, kann man sich der Formeln bedienen:

$$\% \; C_{10}H_{18}O = \frac{a \cdot 7{,}7}{s - a \cdot 0{,}021},$$

$$\% \; C_{10}H_{20}O = \frac{a \cdot 7{,}8}{s - a \cdot 0{,}021}.$$

Aus der Acetylierungszahl (E. Z. nach Actlg. oder A. Z.) findet man den Alkoholgehalt durch die Formeln:

$$\% \; C_{10}H_{18}O = \frac{A.Z. \cdot 7{,}7}{28 - A.Z. \cdot 0{,}021},$$

$$\% \; C_{10}H_{20}O = \frac{A.Z. \cdot 7{,}8}{28 - A.Z. \cdot 0{,}021}.$$

Hierbei wird, wie besonders hervorgehoben sein soll, nicht darauf Rücksicht genommen, daß ein Teil des Alkohols eventuell schon von vornherein verestert im Öle vorkommt. Ein geringer Estergehalt des ursprünglichen Öls kann in der Praxis meist unberücksichtigt bleiben, da die hierdurch verursachte Fehlerquelle nur klein ist. Handelt es sich aber um größere Estermengen oder um genauere Bestimmungen, so muß der Fehler ausgeschaltet werden.

Hierzu ermittelt man nach der untenstehenden Gleichung den Prozentgehalt an freiem Alkohol und addiert hierzu die sich aus der Esterzahl ergebende Menge an verestertem Alkohol. Die Summe gibt den wahren Prozentgehalt des Öls an Gesamtalkohol an.

$$\% \text{ freier Alkohol} = \text{Alkohol im ursprünglichen Öl} \times \left(1 - \frac{E_1}{E_2}\right),$$

worin E_1 den als Acetat berechneten Estergehalt des ursprünglichen Öls und E_2 den Estergehalt des acetylierten Öls bedeutet.

Der Gehalt an verestertem Alkohol und an Alkohol im ursprünglichen Öl ist auf Grund der Esterzahlen aus der oben erwähnten Tabelle I zu ersehen.

Anstelle des Faktors $\left(1 - \frac{E_1}{E_2}\right)$ kann man auch die Werte $\left(1 - \frac{a_1}{a_2}\right)$ oder $\left(1 - \frac{Ez_1}{Ez_2}\right)$ setzen. Hierbei bedeuten a_1 und a_2 die für je 1,5 g ursprüngliches und acetyliertes Öl verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ KOH und Ez_1 und Ez_2 die Esterzahlen des ursprünglichen und des acetylierten Öls.

Hat man beispielsweise bei einem Pfefferminzöl eine Esterzahl von 26,43 und nach der Acetylierung eine Esterzahl von 173,57 (= 55,59 % $C_{10}H_{20}O$) gefunden, so erfährt man den wahren Gehalt an Gesamtmenthol folgendermaßen:

% freies Menthol $= 55{,}59 \left(1 - \frac{26{,}43}{173{,}57}\right) = 47{,}13$ %,

% gebundenes Menthol = 7,36 %,

% Gesamtmenthol = 47,13 + 7,36 = 54,49 %.

Demselben Zweck dienen noch die folgenden Formeln. Die von Charabot[1]) aufgestellte lautet:

% Alkohol im ursprünglichen Öl $= \frac{m(E - e)}{m + 42 - 0{,}42 E}$

E = % Ester im acetylierten Öl,

e = % „ „ ursprünglichen Öl,

m = Molekulargewicht des Alkohols.

Nach Tusting Cocking[2]) ist der Prozentgehalt des ursprünglichen Öls an freiem Alkohol

$$\frac{(EZ_2 - EZ_1) \cdot m}{(1333 - EZ_2) \cdot 0{,}42}.$$

In dieser Formel[3]) bedeutet:

EZ_1 die Esterzahl des ursprünglichen Öls,

EZ_2 die Esterzahl des acetylierten Öls,

m das Molekulargewicht des betreffenden Alkohols.

Zwei weitere von L. S. Glichitch[4]) aufgestellte Formeln gestatten außer dem freien Alkohol auch den Gesamtalkohol zu berechnen.

% Freier Alkohol $= \frac{m \cdot (a_2 - a_1)}{20 \cdot (s - a_2 \cdot 0{,}021)}$

% Gesamtalkohol $= \frac{m \cdot a_2 \cdot (s - a_1 \cdot 0{,}021)}{20\,s \cdot (s - a_2 \cdot 0{,}021)}.$

---

[1]) Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 187.

[2]) Perfum. Record 9 (1918), 37. — Vgl. Bericht von Schimmel & Co. 1918, 104.

[3]) In der Originalarbeit sind die Atomgewichte auf O = 16 bezogen; wir haben (in Übereinstimmung mit den übrigen aufgestellten Formeln) die abgerundeten Atomgewichte benutzt. Die dadurch bedingte kleine Differenz ist für das Resultat belanglos. Aus dem gleichen Grunde sind auch die Buchstaben andere als im Original.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. 33 (1923), 1284.

Es bedeuten: s = angewandte Ölmenge (ursprüngliches wie acetyliertes Öl);
a_1 = die für s g ursprünglichen Öls verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge;
a_2 = die für s g acetylierten Öls verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge;
m = Molekulargewicht des Alkohols.

Die amerikanische Pharmakopöe (10. Ausgabe von 1926) läßt die Berechnung nach folgender Gleichung ausführen:

$$\text{\% Gesamtalkohol im ursprünglichen Öl} = \frac{a \cdot m \cdot (1 - e \cdot 0{,}0021)}{20 \cdot (s - a \cdot 0{,}021)},$$

a = verbrauchte ccm Halbnormal-Kalilauge,
m = Molekulargewicht des Alkohols,
e = Estergehalt des ursprünglichen Öls,
s = angewandte Menge acetylierten Öls in Grammen.

Aus rein praktischen Erwägungen haben wir in den folgenden Bänden die Angaben über den Gehalt an Gesamtalkohol durchgehends ohne Rücksicht auf die im ursprünglichen Öle vorhandenen Ester gemacht, also die Werte angeführt, die sich direkt aus der Esterzahl des acetylierten Öls ergeben. Für die Praxis wird diese Zahl im allgemeinen genügen, denn nur bei esterreichen Ölen, wie z. B. den Geraniumölen, treten erhebliche Unterschiede ein. In den Fällen, wo die Feststellung des wirklichen Gehalts an Gesamtalkohol erwünscht ist, läßt sich das leicht mit Hilfe der vorstehend angegebenen Formeln nachholen.

Die Umsetzung des Alkohols mit Essigsäureanhydrid erfolgt quantitativ bei Borneol, Isoborneol, Geraniol[1]), Menthol[2]) und Santalol und ermöglicht eine genaue Bestimmung dieser Körper. Weniger günstig liegen die Verhältnisse bei tertiären Alkoholen, wie Linalool und Terpineol, da sie sich beim Kochen mit Acetanhydrid teilweise unter Wasserabspaltung und Bildung von Terpenen zersetzen.

---

[1]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 189.
[2]) Power u. Kleber, Pharm. Rundsch. (Neuyork) **12** (1894), 162; Arch. der Pharm. **232** (1894), 653.

Man kann jedoch auch bei diesen Alkoholen vergleichbare Zahlen erhalten, wenn stets dieselbe Menge Essigsäureanhydrid angewandt und dieselbe Zeitdauer des Erhitzens eingehalten wird. Beim Linalool wurde als günstigstes Resultat nach zweistündigem Kochen ein um 15 % zu niedriger Alkoholgehalt gefunden[1]. Terpineol verhält sich gegen Essigsäureanhydrid folgendermaßen:

Dauer des Kochens:	Gebildetes Terpinylacetat:
10 Minuten	51,2 %
30 „	75,5 %
45 „	84,4 %
2 Stunden	77,9 %.

Ein längeres Erhitzen als 45 Minuten übt also beim Terpineol schon einen schädlichen Einfluß aus.

Besser werden die Ergebnisse, wenn man den Vorschlag von Boulez[2]) befolgt und, etwa im Verhältnis 1:5, ein Verdünnungsmittel anwendet. Hierzu eignet sich Terpentinöl oder besser Xylol, das bei dem Acetylierungs- und Verseifungsprozeß vollkommen unverändert bleibt, während Terpentinöl eine, wenn auch geringe, Acetylierungszahl gibt; letztere ist selbstverständlich bei der Berechnung in Abzug zu bringen. Gleichzeitig muß aber die Dauer der Acetylierung erheblich verlängert werden. Schimmel & Co.[3]) stellten ein Maximum an Esterbildung bei 5 bis 7stündigem Kochen fest. Weiteres Erhitzen bewirkt wieder eine Esterabnahme, wie aus den nachfolgenden Tabellen ersichtlich ist.

Zufriedenstellende Werte erhält man aber auch auf diese Weise nur beim Terpineol, während die Genauigkeit bei der Linaloolbestimmung noch sehr zu wünschen übrig läßt. Die von Boulez angeblich beobachtete quantitative Umsetzung des Linalools beruht, wie Schimmel & Co.[4]) nachgewiesen haben, auf einem Fehler bei der Berechnung.

I. 20 Teile Linalool + 80 Teile Xylol.

Dauer d. Acetylierung:	3 Stdn.	5 Stdn.	7 Stdn.	12 Stdn.	20 Stdn.
EZ.:	53,3	60,4	63,0	63,3	51,6
% $C_{10}H_{18}O$:	15,3	17,4	18,2	18,3	14,8
Gefunden auf 100 Teile angew. Alkohols . .	76,5	87,0	91,0	91,5	74,0

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 38.

[2]) Les corps gras 33 (1907), 178; Bull. Soc. chim. IV. 1 (1907), 117.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 129.

[4]) Ebenda 127.

II. 20 Teile Terpineol + 80 Teile Xylol.

Dauer d. Acetylierung:	3 Stdn.	4 Stdn.	5 Stdn.	7 Stdn.	12 Stdn.
EZ.:	55,2	67,7	68,8	68,1	65,1
% $C_{10}H_{18}O$:	15,8	19,6	20,0	19,8	18,8
Gefunden auf 100 Teile angew. Alkohols . .	79,0	98,0	100,0	99,0	94,0

Für die quantitative Bestimmung tertiärer Alkohole, wie Terpineol und Linalool, gibt Boulez[1]) neuerdings folgende Vorschrift, bei der bei stärkerer Verdünnung noch länger gekocht wird.

Man gibt in einen 250 ccm fassenden Kolben 1 g der zu untersuchenden Probe und 22 g m-Xylol, ferner 40 g Essigsäureanhydrid, 3 g geschmolzenes Natriumacetat und erhitzt das Gemisch ungefähr 9 Stunden zum Sieden. Nach dem Erkalten und nach Zugabe von 50 g Wasser wird die Mischung noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, die Xylollösung von der wäßrigen Schicht getrennt und ein einziges Mal mit heißem Wasser gewaschen. Hierauf trocknet man die Xylollösung mit wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert sie und bestimmt von etwa 5 g des Filtrats in der üblichen Weise die Esterzahl.

Hierzu ist zu bemerken, daß bei Verwendung von nur 5 g Filtrat, die kaum 1/4 g Substanz entsprechen, eine merkliche Fehlerquelle vorhanden sein dürfte.

Eine weitere Bestimmung tertiärer Alkohole findet sich auf Seite 733.

Ebenso wie bei der Verseifung beeinflussen auch bei der Acetylierung Phenole und Aldehyde die Reaktion ungünstig. Bei Vorhandensein größerer Mengen müssen diese Bestandteile daher vorher aus den Ölen entfernt werden, wenn man deren Alkoholgehalt ermitteln will. Eine Ausnahme hiervon macht Citronellal, das beim Acetylieren in Isopulegylacetat übergeführt wird und infolgedessen auf die gleiche Weise wie ein Alkohol bestimmt werden kann[2]). Es sind aber hier für die

---

[1]) Bull. Soc. chim. IV. 35 (1924), 419.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 34. Nach Untersuchungen von Semmler ist es wahrscheinlich, daß alle Aldehyde mit einer der CHO-Gruppe benachbarten CH- oder CH_2-Gruppe mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Monoestern reagieren, wobei ein Übergang des Aldehyds in eine Enolform anzunehmen ist. Für verschiedene derartige Aldehyde hat Semmler

Acetylierung wie für die Verseifung je zwei Stunden erforderlich, auch ist wichtig, daß die richtige Menge Natriumacetat hinzugesetzt wird, nämlich etwa 2 g auf je 10 ccm Öl und Essigsäureanhydrid.

Aber selbst bei Einhaltung dieser Bedingungen werden nicht immer übereinstimmende Werte erhalten. Es ist dies, wie Reclaire und Spoelstra[1]) annehmen, auf den Umstand zurückzuführen, daß durch die Bildung von Citronellalenolacetat und Citronellalenoldiacetat stets wechselnde Mengen davon im Acetylierungsgemisch zurückgehalten werden, die die Analysenresultate beeinflussen. Diese Verhältnisse sollen im zweiten Bande bei Citronellöl ausführlich behandelt werden.

Verley und Bölsing[2]) haben die Acetylierungsmethode dadurch zu vereinfachen gesucht, daß sie das Öl mit einer bekannten Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin verestern, die nicht an Alkohol gebundene Essigsäure zurücktitrieren und so den Alkoholgehalt ermitteln. Das Verfahren hat sich aber zur Bestimmung von Terpenalkoholen nicht bewährt; bessere Resultate erhält man dagegen bei Phenolen, weswegen es höchstens zur Bestimmung der letzteren in Frage kommt (vgl. S. 756).

Ebenso sind Versuche, die Schryversche Phenolbestimmungsmethode (S. 754) auch für Alkohole zu benutzen, fehlgeschlagen[3]).

Formylierung. Wie schon (S. 445) erwähnt wurde, geht Citronellol beim Kochen mit Ameisensäure in das Formiat über, während andere Terpenalkohole meist hierbei unter Wasserabspaltung in Terpene umgewandelt oder vollkommen zersetzt werden[4]). Die Reaktion verläuft aber, wie sich später[5]) heraus-

dies experimentell bewiesen; auch bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegylacetat geht nach Semmlers Beobachtungen dem Ringschluß die Bildung von Enolacetat voran. Berl. Berichte 42 (1909), 584, 963, 1161, 2014.

[1]) Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut. 1927. Nr. 31. Vgl. auch Perfum. Record 18 (1927), 130.

[2]) Berl. Berichte 34 (1901), 3354.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 133.

[4]) Ebenda April 1901, 50; Oktober 1904, 82.

[5]) Ebenda Oktober 1913, 60. — Simmons, Pharmaceutical Journ. 91, (1913), 143.

gestellt hat, nicht ganz quantitativ, indem einerseits der das Citronellol begleitende Terpenalkohol, z. B. Geraniol, teilweise in Ester übergeführt wird, andrerseits aber auch das Citronellol zu hohe Werte liefert. Trotzdem ist die Methode der Formylierung, so lange man keine bessere hat, zur ungefähren Bestimmung von Citronellol in den Geraniumölen und im Rosenöl anwendbar, wenn man sich genau an die Vorschrift hält.

Die Formylierung geschieht in der Weise, daß man in dem oben beschriebenen Acetylierungskölbchen 10 ccm Öl mit dem doppelten Volumen 100%iger Ameisensäure ($d_{4°}^{20°}$ 1,221) eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt oder auf dem Sandbade[1]) in gelindem Sieden erhält; im ersteren Falle muß die Mischung öfter umgeschüttelt werden. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Die weitere Bestimmung geschieht wie unter Acetylierung angegeben.

Der Gehalt an Citronellol ergibt sich aus folgender Formel:

$$\% \; C_{10}H_{20}O = \frac{a \cdot 7{,}8}{s - a \cdot 0{,}014}$$

Hierin bedeutet a die Anzahl der verbrauchten ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge und s die Menge des zur Verseifung verwendeten formylierten Öls in Grammen.

Auf das ursprüngliche Vorhandensein von verestertem Citronellol wird bei dieser Formel keine Rücksicht genommen (vgl. unter Acetylierung S. 726). Vor dem Formylieren braucht das Öl nicht verseift zu werden, denn Geranylacetat verhält sich dabei wie Geraniol.

Die Terpenalkohole verhalten sich beim Kochen mit Ameisensäure verschieden; während Terpineol fast vollständig in Terpene und Wasser gespalten wird, werden Linalool und Geraniol teilweise verestert, Citronellol, Menthol und Borneol jedoch nahezu vollständig in die Formiate übergeführt[2]).

Auffallend ist, daß bei der Formylierung von Citronellol zu hohe (106 bis 116,5%!) Werte gefunden werden, die um so höher sind, je frischer das Citronellol ist.

---

[1]) Simmons [Perfum. Record **12** (1921), 398] zieht das Erhitzen auf dem Wasserbade vor.

[2]) Simmons, Analyst **40** (1915), 491.

Um die sich hierbei abspielenden Vorgänge aufzuklären, formylierte Pfau[1]) je 100 g Citronellol (Sdp. 105° [7,5 mm], 6 Monate alt) durch einstündiges Kochen mit je 200 ccm 100 %iger und 85 %iger Ameisensäure und zerlegte die entstandenen formylierten Produkte (E. Z. 295,2 = 96,4 % und E. Z. 263,0 = 84,3 % Citronellol) in 6 und 5 Fraktionen. Dabei stellte sich heraus, daß bei der Formylierung des Citronellols im Durchschnitt entstanden waren:

	Mit 100%iger Säure	Mit 85%iger Säure
Terpene und Citronellol . . .	1 %	3 %
Citronellylformiat	20 %	30 %
Citronellolglykolmonoformiat[2])	35 %	40 %
Citronellolglykoldiformiat[3]) . .	29 %	12 %
Polymerisierter Rückstand . .	15 %	15 %

Citronellylformiat gab bei der gleichen Behandlung ein Produkt mit folgender Zusammensetzung: Unverändertes Citronellylformiat 35 %, Citronellolglykoldiformiat 50 %, polymerisierter Rückstand 15 %.

Eine Formylierung in abgeänderter Form wird von Glichitch[4]) zur Bestimmung tertiärer Alkohole, besonders von Linalool mittels Eisessig-Ameisensäureanhydrid, empfohlen.

In eine mit Glasstopfen oder auch gutem Korkstopfen verschließbare Flasche bringt man 15 ccm Anhydridgemisch (s. S. 734) und 10 ccm des zu prüfenden Öls, schüttelt tüchtig um und stellt die gut verschlossene Flasche dann sogleich in ein Becken mit Eiswasser, das nicht mehr erneuert wird. Das Gemisch kühlt auf diese Weise ganz langsam ab und bleibt nun noch 3 bis 4 Tage bei Zimmertemperatur (20 bis 25°) stehen[5]).

Der Inhalt der Flasche wird hierauf in 50 ccm kaltes Wasser gegossen, gut durchgeschüttelt und, ohne zu erwärmen, 2 Stunden der Ruhe überlassen. Schließlich wird das esterifizierte Öl nacheinander mit 50 ccm Wasser, 50 ccm 5%iger Natriumbicarbonatlösung und noch zweimal mit je 50 ccm Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann in der üblichen Weise verseift, wobei aber zu beachten ist, daß mit einem beträchtlichen Überschuß von Lauge gearbeitet und die Dauer der Verseifung auf 1½ Stunden

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **102** (1921), 276.

[2]) $d_{15°}$ 0,9651; $\alpha_D + 1° 46'$; $n_{D15°}$ 1,4488.

[3]) $d_{15°}$ 0,9976; $\alpha_D + 1° 33'$; $n_{D15°}$ 1,4425.

[4]) Les Parfums de France, Nr. 6 v. 30. VII. **1923**, 30; Bull. Soc. chim. IV. **33** (1923), 1284.

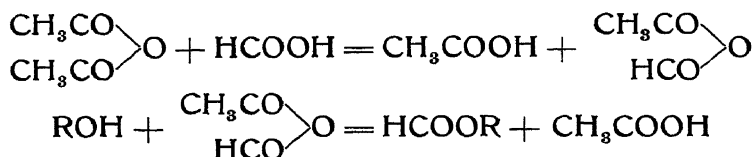
[5]) Nach 3 Tagen ist die Esterifizierung meist beendet; längeres Stehen der Mischung oder ein größerer Überschuß von Anhydridgemisch sind ohne Nachteil.

ausgedehnt werden muß, damit die event. vorhandenen kleinen Mengen Terpinylacetat ebenfalls vollständig verseift werden.

Das seiner Zeit von Béhal eingeführte Anhydridgemisch wird nach diesem folgendermaßen bereitet: 1 Teil 100 %ige Ameisensäure ($d_{20°}$ 1,22) wird langsam in 2 Teile 100 %iges, chlorfreies Essigsäureanhydrid eingegossen, wobei die Temperatur unter + 15° zu halten und jede Spur Feuchtigkeit fern zu halten ist. Sobald die Mischung fertig ist, wird sie ganz allmählich innerhalb von 15 Minuten auf 50° gebracht und dann sofort stark abgekühlt. Das so hergestellte Gemisch ist farblos und enthält ungefähr 68 % Essig-Ameisensäureanhydrid. Es kann in einer Glasstöpselflasche aufbewahrt werden.

Bei den vorbeschriebenen Operationen kommen folgende chemische Umsetzungen in Betracht:

$$\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\right\rangle O + HCOOH = CH_3COOH + \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ HCO \end{matrix}\right\rangle O$$

$$ROH + \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ HCO \end{matrix}\right\rangle O = HCOOR + CH_3COOH$$

Der Alkohol geht also in das Formiat über.

Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$\text{\% Alkohol im ursprünglichen Öl} = \frac{a \cdot M}{20\,(s - a \cdot 0{,}014)}$$

M = Molekulargewicht des Alkohols,
a = verbrauchte ccm Halbnormal-Kalilauge,
s = angewandte Menge des formylierten Öls.

Bestimmung primärer Alkohole mittels Phthalsäureanhydrid. Nachdem festgestellt worden war, daß primäre Alkohole, wie Geraniol, Citronellol, Benzylalkohol und die Santalole auf Phthalsäureanhydrid unter geeigneten Bedingungen quantitativ unter Bildung von sauren Estern einwirken[1]), haben Schimmel & Co.[2]) hierauf ein Verfahren zur Bestimmung dieser Alkohole in ätherischen Ölen gegründet.

Zur Ausführung werden etwa 2 g Phthalsäureanhydrid (genau gewogen) und 2 g des zu untersuchenden Öls mit 2 ccm Benzol

---

[1]) Vgl. Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 60 (1899), 248.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 39 bis 42.

zwei Stunden in einem Kolben, wie er zu Acetylierungen benutzt wird, auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken erwärmt, dann erkalten gelassen und mit 60 ccm wäßriger Halbnormal-Kalilauge 10 Minuten geschüttelt. Der Kolben ist während des Durchschüttelns mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen. Nach dieser Zeit ist alles Anhydrid in neutrales phthalsaures Kali und der saure Geraniolester in sein Kalisalz übergeführt worden. Nun wird das überschüssige Alkali mit Halbnormal-Schwefelsäure zurücktitriert. Zieht man dann von der Menge Alkali, die dem eingewogenen Phthalsäureanhydrid entspricht, die für den Versuch verbrauchte Menge ab, so erfährt man, wieviel Alkali dem an Phthalsäure gegangenen Geraniol äquivalent ist, woraus der Prozentgehalt an Geraniol zu berechnen ist.

Für den glatten Verlauf der Reaktion ist es notwendig, daß das Phthalsäureanhydrid von guter Beschaffenheit ist. Hiervon kann man sich leicht überzeugen, wenn man es mit Benzol schüttelt (etwa im Verhältnis 1:10 bei 40°). Reines Phthalsäureanhydrid geht dabei vollkommen in Lösung, während vorhandene Phthalsäure ungelöst zurückbleibt. Gegebenenfalls läßt sich dieses Verhalten gegen Benzol zum Reinigen des Präparats benutzen.

Das Verfahren ist, weil Phthalsäureanhydrid mit Citronellal nicht reagiert, besonders zur Bestimmung von Geraniol in Citronellölen angewandt worden, wobei 1 bis 3 % zu hohe Werte erhalten wurden[1]).

Eine abgeänderte Methode wird von Radcliffe und Chadderton[2]) vorgeschlagen. 25 ccm einer Lösung von 50 g Phthalsäureanhydrid in 250 ccm Pyridin läßt man mit 2 bis 3 g der zu untersuchenden Probe 18 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf gibt man zu dem Gemisch 25 ccm Wasser und 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert mit Normal-Kalilauge. Mit reinem Geraniol wurden etwa um 2 bis 2,4 %, mit reinem Citronellol um 3,1 bis 3,4 % zu niedrige Werte erhalten.

Es muß sich in der Praxis zeigen, welchen von den beiden Phthalsäureanhydrid-Verfahren der Vorzug zu geben ist.

Quantitative Bestimmung von Alkoholen und Phenolen mit Hilfe von Magnesiummethyljodid. Die Methode beruht auf der Umsetzung des Magnesiummethyljodids mit hydroxylhaltigen Verbindungen: $R \cdot OH + CH_3 \cdot MgJ = CH_4 + R \cdot OMgJ$. Aus dem Volumen des sich entwickelnden Methans ermittelt man

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 39 bis 42.

[2]) Perfum. Record **17** (1926), 352.

die Menge des vorhandenen Alkohols oder Phenols. Zerevitinoff[1]) stellte durch entsprechende Untersuchungen fest, daß sowohl primäre und sekundäre als auch tertiäre Alkohole oder Phenole mit Magnesiummethyljodid quantitativ reagieren, daß aber andrerseits in ätherischen Ölen mitunter vorhandene Ketone, wie Campher, Fenchon und Menthon, mit dem Reagens keine Gasentwicklung geben. Aktiv verhalten sich die Ketone Aceton, Cyclohexanon und Cyclopentanon, von denen die zwei letzteren aber in ätherischen Ölen nicht vorkommen und Aceton sich nur in einigen wenigen Ölen, wie im Nelkenöl, in sehr geringer Menge findet. Sind in dem zu untersuchenden ätherischen Öle freie Säuren vorhanden, so muß man den Säurekoeffizienten bestimmen, die Säurehydroxylzahl berechnen und letztere von der ermittelten gesamten Hydroxylzahl (% OH) des ätherischen Öls abziehen. Zur Bestimmung der Alkohole und Phenole genügen 0,2 bis 0,3 g des sorgfältig getrockneten Öls, das in etwa 15 ccm Toluol oder Xylol gelöst wird. Die Berechnung des Prozentgehaltes an Hydroxylgruppen und an Alkoholen und Phenolen wird nach folgenden Formeln ausgeführt, in denen V das Volumen des ausgeschiedenen Methans, auf 0° und 760 mm Druck reduziert und in Kubikzentimetern ausgedrückt, S das Gewicht der zu untersuchenden Substanz in Grammen ist:

$$\%\ \mathrm{OH} = \frac{0{,}000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0{,}0764\,\frac{V}{S},$$

für die Alkohole $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol, Linalool, Borneol, Terpineol)

$$\%\ \mathrm{Alkohol} = \frac{0{,}000719 \cdot V \cdot 154 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0{,}692\,\frac{V}{S},$$

für die Alkohole $C_{10}H_{20}O$ (Menthol, Citronellol)

$$\%\ \mathrm{Alkohol} = \frac{0{,}000719 \cdot V \cdot 156 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0{,}701\,\frac{V}{S},$$

für die Phenole $C_{10}H_{14}O$ (Thymol, Carvacrol)

$$\%\ \mathrm{Phenol} = \frac{0{,}000719 \cdot V \cdot 150 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0{,}674\,\frac{V}{S},$$

für Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$

$$\%\ \mathrm{Eugenol} = \frac{0{,}000719 \cdot V \cdot 164 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0{,}737\,\frac{V}{S}.$$

---

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. 68 (1926), 321.

Die Versuchsergebnisse stimmten untereinander und mit den bekannten Werten im allgemeinen gut überein. Den bei der Alkoholbestimmung des Geranium- und Pfefferminzöls nach der Acetylierungsmethode gewonnenen Werten kamen die nach der magnesiumorganischen Methode erhaltenen Zahlen sehr nahe. Beim Linaloeöl hingegen ermittelte Zerevitinoff mit seinem Verfahren 73 % Linalool gegen 66 % Linalool mit der Acetylierungsmethode. Diese Differenz beruhte nach ihm darauf, daß sich die tertiären Alkohole nicht vollkommen acetylieren lassen. Vielleicht ist aber von Zerevitinoff das Boulezsche (s. S. 729) Verfahren, das höhere Werte gibt, nicht bei der Linaloolbestimmung angewandt worden.

Bestimmung von Aldehyden und Ketonen. Das Problem einer allgemein gültigen Bestimmungsmethode für Aldehyde und Ketone ist bis jetzt noch nicht befriedigend gelöst, obgleich mehrfach versucht worden ist, solche Verfahren auszuarbeiten. Die Bemühungen scheitern stets daran, daß sich die einzelnen Aldehyde und Ketone nicht gleich gut mit den betreffenden Reagenzien umsetzen und jedesmal immer nur einige von ihnen quantitativ in Reaktion treten. Der erste derartige Versuch rührt von Benedikt und Strache[1]) her; nach ihrer Methode wird der Aldehyd- und Ketongehalt ätherischer Öle durch Bestimmung des Carbonylsauerstoffs ermittelt. Man erwärmt das zu untersuchende Öl mit einer gewogenen Menge Phenylhydrazin, trennt nach einiger Zeit das gebildete Hydrazon durch Filtrieren und oxydiert im Filtrate das unveränderte Phenylhydrazin mit siedender Fehlingscher Lösung. Dabei scheidet sich aller Stickstoff des nicht in Reaktion getretenen Phenylhydrazins gasförmig ab. Aus dem Volumen des aufgefangenen Stickstoffs läßt sich die Menge des nicht verbrauchten Phenylhydrazins berechnen. Hieraus ergibt sich, wieviel in Reaktion getreten ist, und somit auch die Menge des vorhandenen Ketons oder Aldehyds. Als Carbonylzahl wird der in $^1/_{10}$ Prozenten ausgedrückte Gehalt an Carbonylsauerstoff bezeichnet.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 14 (1893), 270. Die Methode hat Watson Smith jun. dadurch zu verbessern versucht, daß er zum Übertreiben des Stickstoffs nicht, wie Benedikt und Strache, Dampf, sondern einen Kohlensäurestrom verwendet. Chem. News 93 (1906), 83. Nach Chem. Zentralbl. 1906, I. 1289. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 105.

Die Methode gibt bei Bittermandelöl (Benzaldehyd), Cuminöl (Cuminaldehyd) und Rautenöl (Methylnonylketon) ziemlich gute Resultate. Bei Cassiaöl, Kümmelöl, Fenchelöl und Citronenöl fallen die Bestimmungen jedoch viel zu niedrig aus[1]), wahrscheinlich, weil hier die Einwirkungsdauer zu einer quantitativen Umsetzung nicht genügt.

Ähnlich verhält es sich mit einem von Rother[2]) ausgearbeiteten Verfahren, das auch nur in einigen Fällen wirklich zufriedenstellende Zahlen gibt. Es besteht gleichfalls darin, daß man die Aldehyde und Ketone durch Zusatz bestimmter Mengen freien Phenylhydrazins in Phenylhydrazone überführt, abweichend von der soeben beschriebenen Methode bringt man aber das überschüssig zugesetzte Phenylhydrazin mit Jod in Reaktion und titriert darauf das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurück.

Diese unbefriedigenden Ergebnisse lassen sich vielleicht auf die Empfindlichkeit des Phenylhydrazins gegen Sauerstoff zurückführen. Dadurch, daß man, wie Ardagh und Williams[3]) es vorschlagen, ausgekochtes Wasser anwendet und in einer Stickstoffatmosphäre arbeitet, wird die Oxydation des überschüssigen Phenylhydrazins vermieden (siehe auch S. 745). Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen muß durch Zusatz von Dinatriumphosphat konstant gehalten werden.

Ein von Lautenschläger[4]) ausgearbeitetes Verfahren zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen, nach welchen sich Hydrazin mit aromatischen Aldehyden zu Aldazinen umsetzt und der Überschuß an Hydrazin jodometrisch bestimmt wird, hat die darauf gesetzten Hoffnungen in keiner Weise erfüllt[5]). Auch Rosenthaler und Seiler[6]) fanden, daß weder das Originalverfahren noch vielfache Abänderungen brauchbare Resultate ergaben, und zweifeln an dem quantitativen Verlauf der Umsetzung.

Man ist also nach den bisherigen Erfahrungen je nach den Aldehyden und Ketonen auf verschiedene Bestimmungsarten angewiesen, von denen im folgenden die für die Praxis wichtigsten

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 48.

[2]) Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Beurteilung ätherischer Öle. Inaug. Dissert., Dresden 1907.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. **47** (1926), 2983.

[4]) Arch. der Pharm. **256** (1918), 81.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 93.

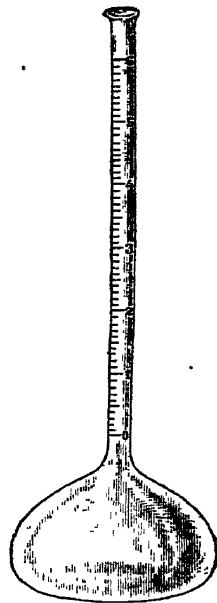
[6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **62** (1923), 385; Chem. Zentralbl. **1923**, IV. 102.

angeführt werden sollen. Die Bestimmungen erfolgen meist dem Volumen nach oder titrimetrisch, seltener gewichtsanalytisch.

Die bekannteste und am häufigsten von allen zur Ausführung kommende Methode ist die

a) ALDEHYDE. Bisulfitmethode. Sie wurde im Jahre 1890[1]) von Schimmel & Co. zunächst für die Bestimmung von Zimtaldehyd in Cassiaöl eingeführt und spielt jetzt eine wichtige Rolle bei der Bewertung zimtaldehyd- und citralhaltiger Öle. Das Verfahren beruht darauf, daß sich sowohl Zimtaldehyd wie Citral in heißer konzentrierter Natriumbisulfitlösung als sulfonsaure Salze[2]) lösen und dadurch den Ölen quantitativ entzogen werden können, während die nichtaldehydischen Ölanteile ungelöst zurückbleiben. Aus der absorbierten Ölmenge ergibt sich der Gehalt der Öle an Aldehyd.

Fig. 74.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man ein besonderes Glaskölbchen (Cassiakölbchen, Aldehydkölbchen, Fig. 74) von ungefähr 100 ccm Inhalt, das mit einem etwa 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite versehen ist, der in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Der ganze Hals faßt etwas über 6 ccm; der Nullpunkt der Skala befindet sich ein wenig oberhalb der Stelle, wo der Kolben in den Hals übergeht.

In dieses Kölbchen bringt man mit Hilfe einer Pipette genau 10 ccm[3]) des zu prüfenden Öls, setzt die gleiche Menge einer ungefähr 30 %igen Lösung von Natriumbisulfit[4]) (saures schwefligsaures Natron) hinzu, schüttelt um, und stellt es in

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 12.

[2]) Über die Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfite s. Raschig u. Prahl, Liebigs Annalen **448** (1926), 265.

[3]) Von Ölen mit einem Aldehydgehalt unter 40 % nimmt man entweder nur 5 ccm zur Bestimmung oder aber man benutzt Kölbchen, deren Hals etwas über 10 ccm faßt und eine Einteilung von 0 bis 10 trägt.

[4]) Es ist darauf zu achten, daß die Lösung nicht zu viel freie schweflige Säure enthält, da das die Reaktion verlangsamt. Nötigenfalls muß die Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat etwas abgestumpft werden.

ein kochendes Wasserbad. Nachdem das anfangs entstehende Gerinnsel flüssig geworden ist, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erwärmen im Wasserbade und häufigem Umschütteln so viel Bisulfitlösung hinzu, bis das Kölbchen zu stark drei Vierteln gefüllt ist. Dann erwärmt man noch einige Zeit im Wasserbade, bis keine festen Partikel mehr in der Flüssigkeit schwimmen, die Salzlösung mit einem klaren Öl überschichtet und der Geruch nach Aldehyd verschwunden ist. Durch Auffüllen mit Bisulfitlösung wird das Öl sodann in den Kolbenhals gebracht, wobei man durch zeitweises leichtes Beklopfen und Drehen des Kölbchens um seine Längsachse dafür sorgt, daß etwa noch an der Glaswand haftende Öltropfen an die Oberfläche steigen. Nach dem Erkalten wird die Ölmenge sorgfältig abgelesen. Die Anzahl ccm der nichtaldehydischen Bestandteile wird von 10 abgezogen und dadurch der Aldehydgehalt des Öles festgestellt. Durch Multiplikation mit 10 erfährt man den Gehalt in Volumprozenten. Zur Umrechnung in Gewichtsprozente ist die Zahl mit dem spezifischen Gewicht des betreffenden Aldehyds zu multiplizieren und das erhaltene Produkt durch das spezifische Gewicht des Öles zu dividieren.

Wie schon erwähnt, ist dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Zimtaldehyd und Citral im Gebrauch, die dabei als sulfonsaure Salze in Lösung gehen. Es kann aber auch bei denjenigen Aldehyden verwandt werden, deren Bisulfitverbindungen als solche in Wasser löslich sind. Hierzu gehören beispielsweise Benzaldehyd, Anisaldehyd und Phenylacetaldehyd. 10 ccm des betreffenden Aldehyds werden in einem Aldehydkölbchen mit 40 bis 50 ccm 30 %iger Natriumbisulfitlösung geschüttelt, und das Reaktionsprodukt wird nach Zugabe von Wasser (nicht Bisulfitlösung!) unter Erwärmen in Lösung gebracht. Die nicht in Reaktion getretenen Ölanteile werden durch weiteren Zusatz von Wasser in den Kolbenhals getrieben und der Menge nach bestimmt, sobald die Lösung Zimmertemperatur angenommen hat; bei längerem Stehen kristallisiert die Bisulfitverbindung oft wieder aus.

Einige ätherische Öle, wie beispielsweise Ceylon-Zimtöl und die terpenfreien Citronen- und Pomeranzenöle, enthalten sowohl Aldehyde, die sulfonsaure Salze bilden, als auch solche, deren Bisulfitverbindungen in Wasser löslich sind. Bei den genannten

Ölen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, daß man die Aldehydbestimmung auf folgende Weise ausführt:

10 ccm Öl werden im Cassiakölbchen mit 20 ccm Bisulfitlauge bis zur Bildung der Bisulfitverbindung durchgeschüttelt und dann im Wasserbade unter wiederholtem Umschütteln erwärmt. Sobald keine festen Partikel mehr vorhanden sind, setzt man nochmals 20 ccm Bisulfitlauge hinzu und verfährt wiederum wie oben, um auch die letzten Anteile des Aldehyds zu binden. Hierauf füllt man das Kölbchen so weit mit destilliertem Wasser, daß die Flüssigkeit nahezu bis zum Halsansatz steht, und erhitzt nun ohne umzuschütteln so lange im Wasserbade, bis alles Öl sich an der Oberfläche gesammelt hat und nachträglich entstandene feste Bestandteile wieder verschwunden sind. Erst dann bringt man das Öl durch weiteres Nachfüllen von Wasser in den Kolbenhals und liest seine Menge nach dem Erkalten ab. Bei Ceylon-Zimtölen erfolgt dieses letzte Nachfüllen unter Umständen zweckmäßig mit Kochsalzlösung.

Da die quantitative Bestimmung von Phenylacetaldehyd nach der Bisulfitmethode im Cassiakölbchen mit Schwierigkeiten verknüpft ist und leicht ungenau wird — die spezifisch schweren, nicht aldehydischen (polymerisierten) Teile des Phenylacetaldehyds bleiben am Boden des Kölbchens —, empfiehlt Reclaire[1]) das Verfahren in folgender Weise abzuändern:

In ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt (vgl. Fig. 75) bringt man 5 ccm Phenylacetaldehyd, 20 bis 25 ccm 30 %ige Natriumbisulfitlösung, schüttelt das Gemisch einige Minuten und setzt das Kölbchen hierauf ins Wasserbad. Nach einiger Zeit fügt man allmählich kochendes Wasser zum Gemisch, bis der anfangs gebildete feste Bestandteil völlig gelöst ist. Dann gibt man noch mehr Wasser hinzu; der nicht aldehydische Teil setzt sich in der unteren graduierten Röhre ab, in der sein Volumen nach dem Erkalten abgelesen werden kann.

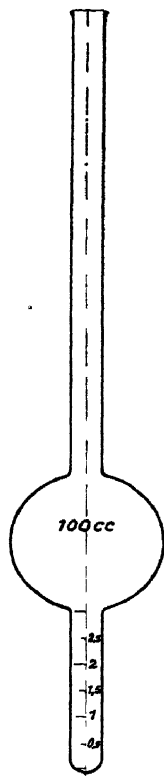



Fig 75.

Dem Bisulfitverfahren sehr nahe steht die

Sulfitmethode, der die Beobachtung zu Grunde liegt, daß gewisse Aldehyde und Ketone[2]) mit neutralem Natriumsulfit wasserlösliche Verbindungen bilden unter gleichzeitiger Abspaltung von Natriumhydroxyd. Da letzteres auf den chemischen Vorgang

[1]) Perfum. Record 14 (1921), 341.

[2]) Von hydroaromatischen Aldehyden und Ketonen scheinen mit neutralem Natriumsulfit alle diejenigen zu reagieren, die eine doppelte Bindung in α,β-Stellung zur Aldehyd- oder Ketongruppe besitzen.

im entgegengesetzten Sinne wirkt, so muß es von Zeit zu Zeit in dem Maße, wie es sich bildet, mit einer verdünnten Säure neutralisiert werden. Auf die Verwendbarkeit dieser Reaktion zu quantitativen Bestimmungen hatte zuerst Tiemann[1]) bei Gelegenheit seiner Studien über Citral aufmerksam gemacht. Sadtler[2]) behauptete später, daß sich dieses Verfahren ganz allgemein zur quantitativen Bestimmung für gesättigte und ungesättigte Aldehyde der aliphatischen sowie der aromatischen Reihe eigne und auch für einige Ketone anwendbar sei; die von ihm ausgearbeitete Methode, nach der das freiwerdende Alkali mit Halbnormal-Salzsäure titrimetrisch bestimmt wird, hat aber den Nachteil, daß eine scharfe Titration der Natriumsulfitlösung nicht möglich ist, sodaß sich der Endpunkt der Reaktion nur ungefähr ermitteln läßt. Genaue Resultate sind also damit nicht zu erhalten[3]).

Praktische Bedeutung hat das Sulfitverfahren erst in seiner jetzigen, von Burgess[4]) angegebenen Form erlangt. Man verfährt folgendermaßen:

5 ccm des zu untersuchenden Öles werden in einem Cassiakölbchen[5]) mit einer frisch bereiteten gesättigten (40 %igen) Lösung von kristallisiertem neutralem Natriumsulfit und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und im Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Das bei der Reaktion freiwerdende Natriumhydroxyd wird von Zeit zu Zeit mit verdünnter Essigsäure (1:5) nahezu neutralisiert[6]), bis bei weiterem Erwärmen

---

[1]) Berl. Berichte **31** (1898), 3317.

[2]) Americ. Journ. Pharm. **76** (1904), 84; Journ. Soc. chem. Industry **23** (1904), 303; Journ. Americ. chem. Soc. **27** (1905), 1321.

[3]) Vgl. auch B. G. Feinberg, 8th International Congress of Applied Chemistry, Washington and New York **1912**, Vol. I, 187; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 121.

[4]) Analyst **29** (1904), 78.

[5]) Burgess verwendet hierzu Kölbchen von 200 ccm Inhalt, die sich von den gewöhnlichen Cassiakölbchen durch einen seitlich angebrachten, bis zum Boden des Gefäßes reichenden Tubus (zum Einfüllen der Flüssigkeiten) unterscheiden. Die gewöhnlichen Cassiakölbchen sind aber viel bequemer und zweckmäßiger, doch empfiehlt es sich, solche von 200 ccm Inhalt zu verwenden und die Bestimmung wegen der größeren Genauigkeit mit 10 ccm Öl auszuführen.

[6]) Das Abstumpfen des freiwerdenden Alkalis kann nach de Jong auch durch Natriumbicarbonat erfolgen. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 77.

selbst nach Zusatz von neuer Natriumsulfitlösung keine Rötung mehr eintritt. Hierauf wird das nicht absorbierte Öl durch Nachfüllen von Wasser in den Kolbenhals gebracht und sein Volumen nach dem Erkalten genau abgelesen. Durch Multiplikation der absorbierten Ölmenge mit 20 ergibt sich der Gehalt an Aldehyd oder Keton in Volumprozenten.

Wenn diese Methode auch bei weitem nicht so allgemein anwendbar ist[1]), wie Sadtler und auch Burgess behaupten, so ist sie doch in einigen Fällen brauchbar, wo die Bisulfitmethode versagt. Ihre Hauptbedeutung dürfte darin liegen, daß hiermit die Möglichkeit gegeben ist, Carvon und auch Pulegon[2]) quantitativ zu bestimmen, von denen besonders jenes glatt und schnell mit neutralem Natriumsulfit reagiert. Bei Pulegon geht die Reaktion erheblich langsamer vor sich, hier vergehen bisweilen mehrere Stunden, bis der Prozeß beendet ist.

Zufriedenstellende Ergebnisse erhält man auch bei Citral und Zimtaldehyd, doch ist zu beachten, daß hier die Werte von den nach der Bisulfitmethode erhaltenen etwas abweichen können, wenn außer den genannten Aldehyden noch andere zugegen sind. Das ist beispielsweise bei Lemongrasöl der Fall, wo nach der Bisulfitmethode stets höhere Werte gefunden werden als nach der Sulfitmethode, weil neutrales Natriumsulfit nur mit Citral reagiert, während Bisulfit außerdem auch mit den anderen im Lemongrasöl vorkommenden Aldehyden sowie mit einem Teil des Methylheptenons in Reaktion tritt. Es ist daher empfehlenswert, bei Angaben über den Aldehydgehalt in Ölen auch stets die Methode zu nennen, nach der der Gehalt ermittelt worden ist.

Welcher von den beiden Methoden im Einzelfalle der Vorzug zu geben ist, hängt ganz von der jeweiligen Beschaffenheit des Öles ab Ein Vorteil der Sulfitmethode soll nach Burgess darin bestehen, daß an der Trennungsfläche von Öl und Wasser keine kristallinischen Ausscheidungen auftreten, wie das manchmal bei der Bisulfitmethode vorkommt, und wodurch ein scharfes Ablesen der Ölschicht unmöglich wird. Schimmel & Co. beobachteten

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 105.

[2]) Wird das pulegonhaltige Pennyroyalöl (amerikan. Poleiöl von *Hedeoma pulegioides*) mit Sulfit behandelt, so gehen außer Pulegon auch 1-Methyl-3-cyclohexanon, l-Menthon und d-Isomenthon in Lösung. Bennett, Perfum. Record 9 (1918), 208.

demgegenüber, daß sich derartige Ausscheidungen auch bei dem Sulfitverfahren zeigen.

Bei einem von Ripper[1]) herrührenden Verfahren wird nach dem Schütteln des Aldehyds mit Bisulfitlösung der Überschuß an Bisulfit bei niedriger Temperatur mit Jodlösung zurücktitriert.

Wie Dodge[2]) gefunden hat, verfährt man dabei am zweckmäßigsten folgendermaßen: 0,15 g Aldehyd werden in eine Flasche gewogen, die genau 25 ccm einer etwa Fünftelnormal-Bisulfitlösung enthält, und durch leichtes Schütteln in Lösung gebracht. Die Flasche wird verschlossen, 1½ bis 2 Stunden in Eiswasser gestellt, und sodann die eiskalte Lösung unter Benutzung von Stärke als Indikator mit Zehntelnormal-Jodlösung titriert. In derselben Weise wird ein blinder Versuch ausgeführt und aus der Differenz der Gehalt an Aldehyd berechnet. Als Endpunkt der Reaktion gilt, wenn die blaue Farbe einige Sekunden bestehen bleibt. Dodge fand hiernach bei reinen Benzaldehyden zwischen 94,8 und 99,0 %.

Oft ist es erwünscht, die Aldehyde aus ihren Verbindungen mit Bisulfit oder neutralem Sulfit zu regenerieren.

Da Ätzalkalien verharzend auf Aldehyde einwirken, so umgeht man ihre Anwendung, soweit das möglich ist, und zersetzt Bisulfitverbindungen mit kohlensauren Alkalien; der Aldehyd wird dann mit Wasserdampf übergetrieben. Die mit neutralem Sulfit erhaltenen Reaktionsprodukte von Aldehyden lassen sich nicht mit kohlensauren, sondern nur mit Ätzalkalien spalten. Um eine Wirkung des Ätzalkalis auf den Aldehyd soweit wie möglich zu verhindern, vermeidet man hier alles Erwärmen, schüttelt vielmehr den Aldehyd mit Äther aus, den man am besten gleich von vornherein zusetzt, um den freiwerdenden Aldehyd sofort von dem Äther aufnehmen zu lassen und so der Einwirkung des Alkalis zu entziehen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Aldehyden eignet sich weder das Bisulfit- noch das Sulfitverfahren, da die damit erhaltenen Resultate nur auf 1 bis 2 % genau sind und die Fehler daher bei Vorhandensein nur geringer Aldehydmengen zu groß sein würden. Es kommen hierfür die im folgenden beschriebenen Bestimmungsmethoden in Betracht.

Bestimmung der Aldehyde als Phenylhydrazone. Phenylhydrazin ist, nachdem Denner[3]) seine Verwendung hierzu vorgeschlagen hatte, von Hérissey[4]) zur Bestimmung kleiner

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **21** (1900), 1079.

[2]) 8th International Congress of Applied Chemistry, Washington and New York, 1912. Bd. XVII, S. 15.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. **29** (1890), 228.

[4]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **23** (1906), 60.

Mengen von Benzaldehyd herangezogen worden, wobei in folgender Weise verfahren wird:

50 ccm der zu prüfenden Lösung, die nur soviel Benzaldehyd enthalten soll, daß die abgeschiedene Phenylhydrazonmenge 0,1 bis 0,25 g beträgt, werden mit einer Lösung von 0,5 ccm frisch destilliertem Phenylhydrazin und 0,25 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser versetzt und das Ganze 20 bis 30 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Das gebildete Phenylhydrazon filtriert man nach 12 Stunden durch einen gewogenen Gooch-Tiegel, wäscht mit 20 ccm kalten Wassers nach und trocknet im Vakuumexsikkator.

In ähnlicher Weise verfahren Denis und Dunbar[1]) sowie Geiger[2]), der empfiehlt, das Phenylhydrazin zur Vermeidung von Oxydation in einem Wasserstoffstrom zu destillieren und in einer Wasserstoffatmosphäre aufzubewahren.

Sehr bewährt hat sich die C. Klebersche Phenylhydrazinmethode[3]), besonders bei der quantitativen Bestimmung von Citral in Citronenölen, aber auch bei Benzaldehyd, Citronellal, Cuminaldehyd und Methylnonylketon[4]). Ihr liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich Phenylhydrazin bei Benutzung von Äthylorange als Indikator mit Mineralsäuren scharf titrieren läßt, und daß es mit Aldehyden und Ketonen Hydrazone bildet, die auf Äthylorange neutral reagieren. Da sich die Phenylhydrazinlösung sehr schnell zersetzt, so wird sie am besten stets frisch bereitet; jedenfalls sollte keine Lösung zur Verwendung kommen, die über einen Tag alt ist. Das Phenylhydrazin wird, wenn notwendig, vorher im Vakuum destilliert.

Nach der von Schimmel & Co.[5]) etwas abgeänderten Vorschrift werden etwa 2 g Öl mit 10 ccm einer frisch bereiteten 2 %igen alkoholischen Phenylhydrazinlösung gemischt und 1 Stunde lang in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche von etwa 50 ccm Inhalt der Ruhe überlassen. Sodann werden 20 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit durch gelindes Umschwenken gemischt. Nach Zusatz von 10 ccm Benzol wird kräftig durchgeschüttelt, die Mischung in einen Scheidetrichter gegossen und die nach kurzer Zeit der Ruhe

---

1) Journ. ind. eng. Chemistry 1 (1909), 256; Chem. Ztg. Repert. 33 (1909), 281.

2) Journ. Americ. chem. Soc. 40 (1918), 1453. — Vgl. auch Hastings, Journ. Americ. pharm. Assoc. 12 (1923), 771.

3) Americ. Perfumer 6 (1912), 284.

4) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 42.

5) Ebenda April 1912, 65.

sich gut abscheidende, 30 ccm betragende saure Schicht durch ein kleines Filter filtriert.

20 ccm dieses Filtrats werden nach Zusatz von 10 Tropfen Äthylorangelösung (1:2000) mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge bis zur deutlichen Gelbfärbung titriert und hieraus die für 30 ccm Filtrat erforderlichen ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge berechnet. Zur Ermittlung des Wertes der Phenylhydrazinlösung wird in gleicher Weise ein blinder Versuch ohne Öl ausgeführt. Ergibt sich für 30 ccm Filtrat im ersteren Falle ein Verbrauch von a und im letzteren von b ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, so ist die in der angewandten Ölmenge (s Gramm) enthaltene Menge Citral äquivalent a — b ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Da nun 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge 0,0152 g Citral entspricht, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öls an Citral aus folgender Formel:

$$\frac{(a - b) \cdot 1{,}52}{s}.$$

Das Ausschütteln mit Benzol hat den Zweck, die auf Zusatz der Salzsäure trübe gewordene Lösung wieder zu klären. Es läßt sich dann beim Titrieren der Farbenumschlag besser erkennen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die nach dieser Methode bei Mischungen von bekanntem Citralgehalt gefunden wurden, und die die Brauchbarkeit der Methode deutlich erkennen lassen:

	Gehalt der Lösung			
	2 %	4 %	6 %	7,3 %
Gefunden	2,4 %	4,1 %	6,2 %	6,9 %
	2,0 %	4,0 %	5,9 %	7,0 %
	—	3,9 %	6,0 %	7,1 %

Wie Parry[1]) angibt, führt das Klebersche Verfahren nur dann zu genauen Resultaten, wenn der Aldehyd- oder Ketongehalt des zu untersuchenden Öls 10 % nicht übersteigt.

Guten Erfolg hatte Feinberg[2]) bei der Bestimmung der Aldehyde als p-Nitrophenylhydrazon nach Alberda

[1]) Parfum. moderne 15 (1922), 185.

[2]) 8th International Congress of Applied Chemistry, Washington and New York, 1912. Vol. I, 187.

van Ekenstein und Blanksma[1]). Er verfährt beim Benzaldehyd wie folgt:

25 ccm einer 1%igen Benzaldehydlösung (in 12%iger Essigsäure) werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit 30 ccm 30%iger Essigsäure versetzt, die das zweifache der berechneten Menge p-Nitrophenylhydrazin enthalten. Nach 5 Stunden wird der Niederschlag durch einen Goochtiegel filtriert und so lange mit 10%iger Essigsäure ausgewaschen, als noch nach Zusatz von Alkali eine deutliche Färbung auftritt. Sodann wird der Niederschlag bei 105 bis 110° getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation mit 0,44 findet man den Gehalt an Benzaldehyd. Auch hier muß die im Benzaldehyd anwesende Benzoesäure durch Titration ermittelt und von der angewandten Benzaldehydmenge abgezogen werden. Im Durchschnitt wurden etwa 99% Benzaldehyd gefunden. Für Salicylaldehyd bleibt die Vorschrift dieselbe, nur kann man schon nach einer Stunde filtrieren (Faktor 0,4747).

Für Vanillin und Anisaldehyd gibt Feinberg folgende Anweisung. 0,5 g Aldehyd löst man nötigenfalls in wenig Alkohol und Essigsäure und versetzt die mit 75 ccm Wasser verdünnte und erwärmte Lösung tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln mit einer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in Doppeltnormal-Salzsäure. Nach 1/2 Stunde wird im Gooch-Tiegel filtriert und mit Doppeltnormal-Salzsäure und weiterhin so lange mit Wasser ausgewaschen, bis mit Silbernitrat nur noch eine schwache Opalescenz entsteht. Zur Bestimmung des Anisaldehydgehalts dient der Faktor 0,50188, für Vanillin 0,5353.

Zur quantitativen Bestimmung von Vanillin und auch von Anisaldehyd (nach Feinberg)[2]) eignen sich nach Hanuš[3]) seine Verbindungen mit β-Naphthylhydrazin sowie besonders mit p-Bromphenylhydrazin. Auf 1 Teil Vanillin verwendet man 2 bis 3 Teile des Hydrazins. Die Reaktionsprodukte werden nach 5 Stunden in einem Goochtiegel gesammelt, ausgewaschen und bei 90 bis 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Auch für die Bestimmung von Vanillin neben Piperonal gibt Hanuš[4]) eine Methode an, die auf der Kondensation des Vanillins durch Platinchlorwasserstoffsäure beruht, wobei vermutlich Dehydrodivanillin entsteht. Unter bestimmten, von Hanuš genau beschriebenen Versuchsbedingungen reagiert Vanillin quantitativ, während Piperonal unverändert bleibt.

Eine quantitative Trennung von Vanillin, Cumarin und Acetanilid haben Winton und Bailey[5]) veröffentlicht.

---

[1]) Receuil trav. chim. des P.-B. **24** (1905), 33; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 1277.

[2]) Siehe S. 746, Anm. 2.

[3]) Zeitschr. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel **3** (1900), 531; Chem. Zentralbl. **1900**, II. 693.

[4]) Zeitschr. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel **3** (1900), 657; Chem. Zentralbl. **1900**, II. 1165.

[5]) Pharmaceutical Journal **75** (1905), 476.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Vanillin sind noch eine Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden, die, obwohl sie an dieser Stelle nicht besprochen werden können, doch erwähnt werden sollen. Um die Bestimmung von Vanillin in Vanilleextrakten handelt es sich bei Hiltner[1]), Dox und Plaisance (Thiobarbitursäure)[2]), Estes (Mercurinitrat)[3]), Wichmann (Bleizahl)[4]) und Doherty (Farbreaktionen mit Bromwasser und Ferrosulfat)[5]). v. Fellenberg[6]) verwendet zur Bestimmung von Vanillin eine Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure und Isobutylalkohol; Hérissey u. Delauney[7]) benutzen dazu die Eigenschaft des Vanillins, mit Oxydationsmitteln, besonders mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Dehydrodivanillin zu geben. Phillips[8]) empfiehlt eine volumetrische Methode, die auf Bildung einer Anhydroverbindung aus Vanillin und p-Toluidin beruht, und ein gravimetrisches Verfahren, in dem er das Vanillin als Semicarbazon bestimmt.

Bestimmung der Aldehyde als Oxime. Weniger gute Ergebnisse als die im Vorhergehenden besprochenen Methoden mit Hilfe von Phenylhydrazon liefert — besonders bei der Citralbestimmung im Citronenöl — nach Schimmel & Co.[9]) und nach Parry[10]) das zuerst von Walther[11]) angegebene und später von Bennett[12]) verbesserte Verfahren zur Bestimmung von Aldehyden mit Hydroxylamin.

Eine Mischung von 20 ccm Citronenöl mit 20 ccm alkoholischer (80%iger Alkohol) Halbnormal-Hydroxylaminchlorhydratlösung wird mit 8 ccm alkoholischer Normalkalilauge und 20 ccm aldehydfreien starken Alkohols versetzt und 1/2 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 250 ccm Wasser, die man zum Teil zum Ausspülen des Rückflußkühlers benutzt, und neutralisiert die noch als Hydroxylaminchlorhydrat vorhandene Salzsäure unter Anwendung von Phenol-

---

1) U. S. Bur. Chem. Bull. 152 (1912), 135; 162 (1913), 83.

2) Americ. Journ. Pharm. 88 (1916), 481.

3) Journ. ind. eng. Chemistry 9 (1917), 142.

4) Journ. Ass. offic. agric. Chem. 4 (1921), 479; Americ. Perfumer 16 (1921), 301.

5) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 57, 157; Chem. Ztg. 45 (1921), 687.

6) Mitteil. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6 (1915), 267.

7) Journ. de Pharm. et Chim. 28 (1923), 257.

8) Analyst 48 (1923), 367.

9) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 154.

10) Parfum. moderne 15 (1922), 185.

11) Pharm. Zentralh. 40 (1899), 621; 41 (1900), 614.

12) Analyst 34 (1909), 14; Chem. Zentralbl. 1909, I. 593.

phthalein als Indikator. Das nicht an Citral gebundene Hydroxylamin wird nunmehr mit Halbnormal-Schwefelsäure in der Weise titriert, daß man die Endreaktion durch Tüpfelproben mit einer sehr verdünnten Methylorangelösung feststellt. Auf gleiche Weise verfährt man bei einem blinden Versuch ohne Citronenöl, um den Titer der Hydroxylaminlösung zu bestimmen. Aus der Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten ccm Halbnormal-Schwefelsäure ergibt sich die Menge des in Reaktion getretenen Hydroxylamins und durch Multiplikation mit 0,076 die des Citrals.

Die Methode soll nach Bennett und Donavan[1]) brauchbar sein zur Bestimmung von Formaldehyd, Benzaldehyd, Zimtaldehyd und Aceton. Wie Bennett[2]) hervorhebt, ist absolute Reinheit der Reagenzien erforderlich, damit bei der Titration ein scharfer Farbumschlag eintritt.

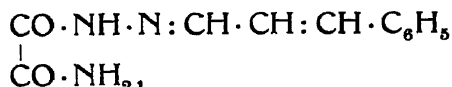
Citronellal-Bestimmung. Die Bestimmung des Citronellals geschieht durch Acetylierung (vgl. S. 730). Die Bisulfitmethode ist hier deswegen nicht anwendbar, weil sich das sulfonsaure Salz des Citronellals in der Bisulfitlauge sehr schwer löst und die wäßrige wie die ölige Schicht derart durchsetzt, daß eine auch nur annähernd genaue Ablesung der letzteren unmöglich ist. Auch die Sulfitmethode ist hierzu nicht geeignet, wenn es auch gelingt, das Citronellal allmählich in Lösung zu bringen, indem man längere Zeit erwärmt und ohne Rücksicht auf eintretende Alkaliabspaltung von Zeit zu Zeit Essigsäure zusetzt.

Zimtaldehyd-Bestimmung. Zur Bestimmung von Zimtaldehyd eignet sich außer der Bisulfitmethode auch eine von Hanuš[3]) empfohlene gewichtsanalytische Methode, die sehr exakte Resultate liefert und besonders dann am Platze ist, wenn nur kleine Mengen Öl zur Verfügung stehen. Bei Ceylon-Zimtölen weichen die Resultate allerdings von den nach der Bisulfitmethode erhaltenen, selbst wenn letztere in Gewichtsprozente umgerechnet werden, noch um 4 bis 5 % ab, was offenbar auf die Anwesenheit der übrigen im Ceylon-Öl enthaltenen Aldehyde

[1]) Analyst 47 (1922), 146; Journ. Soc. chem. Ind. 41 (1922), A. 391.
[2]) Perfum. Record 13 (1922), 196.
[3]) Zeitschr. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel 6 (1903), 817. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 16.

zurückzuführen ist, die bei dem Bisulfitverfahren gleichzeitig mitbestimmt werden[1]).

Hanuš scheidet den Zimtaldehyd als Semioxamazon,

$$\begin{array}{l} CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot NH_2, \end{array}$$

ab und verfährt in folgender Weise:

0,15 bis 0,2 g Öl werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 85 ccm Wasser versetzt und durch Schütteln fein verteilt. Es ist zweckmäßig, das Öl vor dem Wasserzusatz in 10 ccm Alkohol von 95 bis 96 Volumprozenten zu lösen, um eine feinere Verteilung des Öls herbeizuführen und so zu verhindern, daß etwa ein Teil des Zimtaldehyds durch das Semioxamazon umhüllt und dadurch der Reaktion entzogen wird. Sodann fügt man die anderthalbfache Menge Semioxamazid[2]) hinzu, das in 15 ccm heißen Wassers gelöst wurde, schüttelt die Mischung 5 Minuten lang tüchtig durch und läßt sie unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen; besonders während der ersten 3 Stunden ist das Umschütteln öfter zu wiederholen. Das flockig abgeschiedene Semioxamazon wird durch einen mit Asbest beschickten, getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf bei 105° bis zur Gewichtskonstanz (oder nach Eder und Schneiter[3]) 2 Stunden bei 140 bis 150°) getrocknet. Ist a die gefundene Menge Zimtaldehydsemioxamazon und s die angewandte Ölmenge, so ergibt sich der Prozentgehalt an Zimtaldehyd aus folgender Formel:

$$\frac{a \cdot 60{,}83}{s}.$$

Diese Methode ermöglicht es auch, den Aldehydgehalt einer Zimtrinde zu ermitteln, wofür Hanuš eine spezielle Vorschrift angibt.

b) KETONE. Von Ketonen lassen sich, wie schon erwähnt, Carvon und Pulegon nach der Sulfitmethode quantitativ bestimmen. Das ist besonders für jene Verbindung von Bedeutung, da sich hier der Mangel einer brauchbaren Bestimmungsmethode unangenehm fühlbar machte.

Ein vor Jahren von Kremers und Schreiner[4]) empfohlenes Verfahren, nach dem das Carvon in sein Oxim übergeführt, durch

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 18.

[2]) Über die Darstellung vgl. Kerp u. Unger, Berl. Berichte 30 (1897), 585 und Weddige, Journ. f. prakt. Chem. 10 (1874), 196.

[3]) Annali di Chim. applicata 15 (1925), 320.

[4]) Pharm. Review 14 (1896), 76. Vgl. auch Alden u. Nolte, Pharm. Archives 2 (1899), 81 und Kremers, Journ. Soc. chem. Industry 20 (1901), 16.

Wasserdampfdestillation von den übrigen Bestandteilen getrennt und dann zur Wägung gebracht wird, gibt leider nur sehr ungenaue Resultate, da der Punkt, bei dem die Wasserdampfdestillation abgebrochen werden muß, schwer zu treffen ist und infolgedessen eine scharfe Trennung des — auch etwas flüchtigen — Carvoxims von den übrigen Ölanteilen unmöglich wird. Auch eine von Walther[1]) vorgeschlagene Titriermethode unter Benutzung von Hydroxylamin hat keine praktische Bedeutung erlangt, obwohl sie später von Nelson[2]) nochmals empfohlen worden ist.

Menthon. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, Menthon auf direktem Wege quantitativ zu bestimmen. Man ist daher immer noch auf eine zuerst von Power und Kleber[3]) ausgeführte indirekte Methode angewiesen, indem man das Keton durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in Menthol überführt und dieses der Menge nach bestimmt. Hierbei werden zwar, wie sich an Gemischen von bekanntem Menthongehalt ergeben hat, nur annähernde Werte erhalten, doch dürften sie für die Praxis in den meisten Fällen genügen. Die Bestimmung geschieht auf folgende Weise: 15 ccm Öl werden in einem Rundkolben mit etwa der vierfachen Menge absoluten Alkohols verdünnt[4]), und nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers in die zum Sieden erhitzte Lösung ganz allmählich 5 bis 6 g metallisches Natrium eingetragen. Wenn alles Natrium verbraucht ist, läßt man erkalten, verdünnt stark mit Wasser und säuert mit Essigsäure an. Sodann wird das Öl im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, zur völligen Entfernung des Äthylalkohols mehrmals mit Kochsalzlösung gewaschen und schließlich mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Durch Acetylieren ermittelt man nun den Mentholgehalt des ursprünglichen und des reduzierten Öls und erfährt hierdurch, wieviel Menthol aus dem im ursprünglichen Öle vorhandenen Menthon entstanden ist, woraus sich weiter

---

[1]) Chem.-Ztg. Repert. 23 (1899), 264. Siehe S. 748.

[2]) U. S. Dep. Agricult. Bur. Chem. Bull. Nr. 137 (20. 7. 1911), S. 186. — Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 148.

[3]) Pharm. Rundsch. (Neuyork) 12 (1894), 162; Arch. der Pharm. 232 (1894), 655.

[4]) Absoluter Alkohol ist wasserhaltigem vorzuziehen, weil die Reduktion vollständiger wird und das Natriumalkoholat besser gelöst bleibt. Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 18.

der Menthongehalt berechnen läßt. Enthält das ursprüngliche Öl m_1 % Gesamtmenthol und das reduzierte m_2 %, so ergibt sich der Prozentgehalt des ursprünglichen Öls an Menthon aus der Formel:

$$\frac{(m_2 - m_1) \cdot 154}{156}.$$

Jonon. Über die quantitative Bestimmung von Jonon vgl. S. 591.

Methylheptenon läßt sich nach der Kleberschen Methode mit Phenylhydrazin quantitativ bestimmen[1]).

Phenolbestimmung. Zur Bestimmung von Phenolen hat sich in der Praxis am besten das zuerst von Gildemeister[2]) für Thymianöl angegebene Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge bewährt, weil es leicht ausführbar und für praktische Zwecke hinreichend genau ist. Da fast alle Phenole mit Alkalien wasserlösliche Verbindungen bilden, so ist das Verfahren ganz allgemein für ätherische Öle anwendbar, nur muß man, wie Schimmel & Co.[3]) feststellten, je nach der Art der zu bestimmenden Phenole den Verdünnungsgrad der Lauge[4]) verschieden wählen. Bei Thymol und Carvacrol enthaltenden Ölen (Ajowanöl, Thymianöl, Spanisch Hopfenöl) benutzt man, wie Gildemeister (loc. cit.) das seinerzeit schon vorgeschlagen hatte, eine 5 %ige Lauge, während man eugenolhaltige Öle (Nelkenöl, Nelkenstielöl, Pimentöl, Bayöl, Zimtblätteröl) mit einer 3 %igen ausschüttelt. Verwendet man im letzteren Falle eine stärkere Lauge, so fallen die Resultate zu hoch aus, indem die Lauge im Verein mit dem Eugenolalkali lösend auf die Nichtphenole einwirkt, speziell auf deren sauerstoffhaltigen Anteile. Bei hohem Eugenolgehalt kann es vorkommen, daß sich die Öle in der 5 %igen Lauge vollständig lösen. Ganz zu verwerfen ist aus diesem Grunde auch der von Umney[5])

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 42.

[2]) Hager, Fischer und Hartwich, Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, 3. Ausgabe. Berlin 1892, 1. Auflage, Bd. II, S. 377.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 126.

[4]) Es sei noch besonders hervorgehoben, daß es gleichgültig ist, ob man Natronlauge oder gleichprozentige Kalilauge anwendet, nur braucht man in letzterem Falle wegen des höheren Molekulargewichts des Kaliumhydroxyds etwas mehr Lauge.

[5]) Pharmaceutical Journ. III. 25 (1895), 951.

gemachte Vorschlag, zur Eugenolbestimmung von Nelkenöl 10%ige Kalilauge zu verwenden, wobei stets um 10 bis 12% zu hohe Resultate erhalten werden. Der naheliegende Gedanke, die Phenolbestimmung stets mit 3%iger Lauge auszuführen, ist nicht durchführbar, da sich herausgestellt hat, daß Thymol und Carvacrol bei einer derartigen Konzentration der Lauge nicht quantitativ aufgenommen werden.

Die Bestimmung geschieht auf folgende Weise: In einem reichlich 100 ccm fassenden Cassiakölbchen (Fig. 74, S. 739) versetzt man 10 ccm Öl mit soviel 3- oder 5%iger Natronlauge, daß das Kölbchen zu etwa 4/5 gefüllt ist, und schüttelt die Mischung wiederholt kräftig durch. Den nicht in Reaktion getretenen Ölanteil bringt man durch Nachfüllen von weiterer Lauge in den Kolbenhals und sorgt durch zeitweises leichtes Beklopfen und Drehen des Kölbchens dafür, daß an der Glaswand etwa noch haftende Öltropfen möglichst vollständig in die Höhe getrieben werden. Nachdem sich die gesamten Nichtphenole oberhalb der Lauge angesammelt haben, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist, liest man deren Volumen genau ab. Durch Subtraktion der gefundenen Zahl von 10 ergibt sich die von der Lauge aufgenommene Ölmenge und durch Multiplikation mit 10 der Phenolgehalt des Öls in Volumprozenten.

Bei Nelkenölen wird die Mischung gleichzeitig 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, um das darin enthaltene Eugenolacetat (Aceteugenol), das für die Bewertung des Öls von der gleichen Bedeutung ist wie das freie Eugenol, zu verseifen und dadurch mitzubestimmen.

An Stelle des Cassiakölbchens kann man auch eine genügend große Bürette benutzen. Da diese aber meist nicht über 60 ccm fassen, so sind sie nur bei Bestimmungen mit 5%iger Lauge brauchbar, denn sonst könnte es vorkommen, daß das Alkali nicht zur Bindung des gesamten Phenols ausreicht. Bei Nelkenölen wird man schon deswegen ein Cassiakölbchen wählen, um die Mischung auf dem Wasserbade erwärmen zu können.

Will man das betreffende Phenol abscheiden, um es näher zu charakterisieren, so trennt man die phenolhaltige Laugenschicht von dem darauf schwimmenden Öle, filtriert sie zur Entfernung der letzten Ölanteile durch ein angefeuchtetes Filter aus gehärtetem Filtrierpapier und säuert mit verdünnter Schwefel-

säure an. Das abgeschiedene Phenol wird ausgeäthert, die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung in ein Abdampfschälchen gebracht, und der Äther verdunstet. Das zurückbleibende Phenol kann durch geeignete Derivate weiter identifiziert werden; Thymol gibt sich dadurch zu erkennen, daß es beim Abkühlen nach einiger Zeit entweder von selbst oder nach Hineinwerfen eines Thymolkriställchens fest wird.

Die Bestimmungsweise der Phenole mit Hilfe von verdünnter Natronlauge ist von Reti[1]) so abgeändert, daß sie auch dann angewandt werden kann, wenn man nur eine kleine Menge eines Öls zur Verfügung hat.

Als Absorptionsgefäß dient ein im wesentlichen dem Gerberschen Butyrometer nachgebildeter Apparat, den Reti „Phenolometer" nennt. Die Ausbauchung des Apparats faßt 20 ccm, die 9 cm lange Verjüngung von etwa 3,5 mm lichter Weite ist in $^1/_{100}$ ccm geteilt. Der Skalenbereich erstreckt sich über 0,8 ccm. Zur Ausführung der Bestimmung pipettiert man in das Phenolometer 1 ccm Öl, dann so viel verdünnte Natronlauge (bei thymol- und carvacrolhaltigen Ölen 5 %ige, bei eugenolhaltigen 3 %ige), wie nötig ist, um beim späteren Umkehren des Apparats die obere Flüssigkeitsgrenze in den Skalenbereich zu bringen. Nachdem man die Flüssigkeiten durch wiederholtes Neigen und Schütteln gemischt hat, zentrifugiert man sie drei Minuten lang. Luftblasen dürfen nicht vorhanden sein. Nach dieser Zeit haben sich die Nichtphenole im Meßbereich der Skala vollständig und klar abgeschieden, so daß ihre Menge abgelesen werden kann. Mit diesem in kurzer Zeit ausführbaren Verfahren soll man zuverlässige und mit der alten Methode übereinstimmende Werte erhalten. Voraussetzung ist, daß die Pipette mit der Skala des Apparats übereinstimmt, und daß eine gleichmäßige und hinreichende Abflußzeit beachtet wird. Bei der Bestimmung von Nelkenöl empfiehlt Reti, zur Verseifung des auch vorhandenen Acetyleugenols die Lauge auf 70 bis 80° erwärmt in den Apparat zu geben und nach dem Erkalten zu zentrifugieren.

Eine Phenolbestimmungsmethode, die ebenfalls bei kleinen Ölmengen brauchbar ist, rührt von Schryver[2]) her. Nach ihr werden nur die frei vorhandenen Phenole bestimmt; sie ist aber nur bei solchen Ölen anwendbar, die keine Alkohole, Aldehyde und Ketone enthalten, also im Grunde genommen nur bei solchen, die aus einem Gemisch von Phenolen und Kohlenwasserstoffen bestehen[3]).

---

[1]) Chem. Ztg. 59 (1925), 306; Annali di Chim. applicata 15 (1925), 317.
[2]) Journ. Soc. chem. Industry 18 (1899), 553.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 133.

Schryver verwertet die Eigenschaft des Natriumamids, $NaNH_2$, mit Phenolen in der Weise zu reagieren, daß der Wasserstoff der Phenolgruppe durch Natrium unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak ersetzt wird. Letzteres wird an Säure gebunden und durch Titration bestimmt.

Die Ausführung ist folgende:

Etwa 1 g Natriumamid wird zu feinem Pulver zerrieben, zwei- oder dreimal mit etwas Benzol durch Dekantieren gewaschen und in einen 200 ccm haltenden, weithalsigen Kolben gebracht, der mit einem Scheidetrichter und einem schräg nach oben gerichteten Kühler verbunden ist. In diesen Kolben bringt man 50 bis 60 ccm thiophenfreies Benzol und kocht auf dem Wasserbade, indem man gleichzeitig trockne, von Kohlensäure befreite Luft mit einer Wasserluftpumpe durch den unter die Oberfläche der Flüssigkeit eintauchenden Scheidetrichter saugt. Nach zehn Minuten langem Kochen sind die letzten an Natriumamid etwa haftenden Spuren von Ammoniak vertrieben. Eine mit dem Kühler verbundene Vorlage wird mit etwa 20 ccm Normal-Schwefelsäure beschickt. Nun läßt man eine Lösung von 1 bis 2 g des zu untersuchenden Phenols oder ätherischen Öls[1]) langsam durch den Scheidetrichter zu der siedenden, aus Natriumamid und Benzol bestehenden Mischung laufen, spült den Scheidetrichter mit etwas Benzol aus und saugt so lange trockne Luft durch den siedenden Inhalt des Apparates, bis alles Ammoniak in der Vorlage absorbiert ist, wozu gewöhnlich fünf Viertelstunden notwendig sind. Schließlich wird die überschüssige Schwefelsäure in der Vorlage mit Natriumcarbonatlösung titriert, wobei man Methylorange als Indikator benutzt. Das Resultat wird in Prozenten des Phenols ausgedrückt oder aber, besonders bei unbekannten Phenolen, durch die Hydroxylzahl. Als Hydroxylzahl (Hydroxyl value) bezeichnet Schryver die Anzahl Kubikzentimeter Normal-Schwefelsäure, die notwendig ist, um das von 1 g der Substanz unter den obigen Bedingungen entwickelte Ammoniak zu neutralisieren.

Nach einer von A. Hesse[2]) empfohlenen Methode lassen sich sowohl Phenole, als auch besonders Ester von Phenolcarbonsäuren, wie z. B. Salicylsäureester, bestimmen. Man löst das zu untersuchende Öl, eventuell nach vorheriger Verdünnung mit einem indifferenten Mittel (Benzylalkohol), in 3 Teilen wasserfreien Äthers, kühlt ab und setzt sodann vorsichtig alkoholische Halbnormal-Kalilauge hinzu, worauf sich vorhandene Phenole oder Phenolcarbonsäureester als Kaliumsalze kristallinisch abscheiden. Die Kristalle werden abfiltriert, mit trocknem Äther gewaschen und mit Kohlensäure zerlegt. Die dadurch in Freiheit gesetzten Phenole oder Ester können der Menge nach

---

[1]) Wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Amids mit Wasser müssen die Öle absolut trocken sein.

[2]) Chem. Zeitschr. 2 (1903), 434.

bestimmt werden. Will man, namentlich bei kleineren Mengen, das Alkali in der ausgeschiedenen Verbindung titrimetrisch bestimmen, so ist ein zu großer Überschuß von Kalilauge zu vermeiden, da es sonst vorkommen kann, daß sich neben den Kaliumsalzen auch Alkali in fester Form abscheidet.

Einem Verfahren von Verley und Bölsing[1]) liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich Phenole mit Essigsäureanhydrid in der Kälte sofort unter lebhafter Reaktion umsetzen, wenn gleichzeitig Pyridin zugegen ist. Die nebenbei entstehende Essigsäure wird sogleich vom Pyridin gebunden. Da sich Pyridin gegen Phenolphthalein neutral verhält, so kann die nicht an Phenol gebundene Essigsäure titrimetrisch festgestellt werden.

Zur Bestimmung werden etwa 3 g Öl mit 25 ccm eines Gemisches von 120 g Essigsäureanhydrid und 880 g Pyridin in einem 200 ccm fassenden Kölbchen ohne Kühler 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten versetzt man mit der gleichen Menge Wasser (zur Überführung des noch unveränderten Essigsäureanhydrids in Essigsäure bzw. Pyridinacetat) und titriert sodann unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator die nicht an Phenol gebundene Essigsäure zurück. Auf dieselbe Weise ermittelt man den Essigsäuregehalt des erwähnten Gemisches und erfährt durch Subtraktion die zur Bindung des Phenols verbrauchte Essigsäuremenge, woraus sich weiter der Gehalt des Öles an Phenol berechnen läßt.

Als Ester vorhandenes Phenol, wie beispielsweise Eugenolacetat im Nelkenöl, wird nach dieser Methode nicht mitbestimmt. Außerdem ist zu beachten, daß die betreffenden Öle keine Alkohole enthalten dürfen, da diese unter den angegebenen Verhältnissen in derselben Weise reagieren wie Phenole.

Bei der Nachprüfung[2]) des Verfahrens zeigte es sich, daß genaue Resultate damit nicht zu erhalten sind.

Über die Bestimmung von Phenolen mit Hilfe von Magnesiummethyljodid siehe S. 735.

Außer diesen allgemein für Phenole gültigen Bestimmungsmethoden sind noch einige spezielle bekannt, die hier ebenfalls näher beschrieben werden sollen.

Zur Bestimmung von Thymol und Carvacrol in ätherischen Ölen haben Kremers und Schreiner[3]) ein Verfahren

---

[1]) Berl. Berichte 34 (1901), 3354.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 51. — van Urk, Pharm. Weekblad 58 (1921), 1265; Chem. Zentralbl. 1921, IV. 1145.

[3]) Pharm. Review 14 (1896), 221.

ausgearbeitet. Es ist eine Modifikation der von Messinger und Vortmann[1]) empfohlenen Methode und beruht darauf, daß diese Phenole in alkalischer Lösung von Jod als rote Jodverbindungen abgeschieden werden, und daß man die im Überschuß zugefügte Jodmenge nach dem Ansäuren der Flüssigkeit mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitrieren kann. Jedes Molekül Thymol oder Carvacrol erfordert 4 Moleküle Jod zur Fällung.

Die Ausführungsform für Thymol, die sich etwas von der für Carvacrol unterscheidet, ist folgende:

5 ccm des zu untersuchenden Öles werden abgewogen, in eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte, mit Glasstopfen versehene Bürette gebracht und mit ungefähr dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt. Nach Hinzufügen von 5%iger Natronlauge schüttelt man kräftig um und läßt absetzen. Sobald dies geschehen ist, läßt man die Lauge in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt. laufen und wiederholt die Ausschüttlung mit Lauge so oft, als noch eine Verminderung des Ölvolumens eintritt.

Die alkalische Thymollösung wird mit 5%iger Natronlauge auf 100 ccm, oder, wenn es notwendig sein sollte, auf 200 ccm aufgefüllt.

Zu 10 ccm dieser Lösung wird in einem Meßkolben von 500 ccm Inhalt $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung in geringem Überschuß zugefügt, wobei das Thymol als dunkelbraun gefärbte Jodverbindung ausgefällt wird. Um sich zu vergewissern, ob die zugesetzte Jodmenge hinreichend ist, entnimmt man dem Kolben einige Tropfen der Flüssigkeit und fügt im Reagensrohr einige Tropfen Salzsäure zu. Bei genügender Jodmenge zeigt die Flüssigkeit die braune Jodfarbe, im andern Falle ist sie durch ausgeschiedenes Thymol milchig. Ist Jod im Überschuß anwesend, so wird die Lösung im Meßkolben mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf 500 ccm verdünnt. In 100 ccm der vom Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des überschüssigen Jods durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung[2]).

---

[1]) Berl. Berichte **23** (1890), 2753.

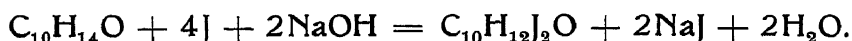
[2]) Über eine Abänderung der Arbeitsweise, bei der an Stelle von Natronlauge Natriumbicarbonatlösung verwendet wird, siehe Wilkie, Journ. Soc. chem. Industry **30** (1911), 398 und Redman, Weith u. Brock, Journ. ind. eng. Chemistry **5** (1913), 831.

Zur Berechnung werden die verbrauchten Kubikzentimeter mit 5 multipliziert und von der Anzahl der angewandten Kubikzentimeter Jodlösung abgezogen, woraus sich die Menge des durch Thymol verbrauchten Jods ergibt.

Jedes Kubikzentimeter verbrauchter $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung entspricht 0,0037528[1]) g Thymol.

Aus der in der alkalischen Lösung gefundenen Thymolmenge ist der Prozentgehalt des ursprünglichen Öls leicht festzustellen.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}O + 4J + 2NaOH = C_{10}H_{12}J_2O + 2NaJ + 2H_2O.$$

Bei der Bestimmung des Carvacrols muß man eine kleine Abänderung eintreten lassen, weil sich das Carvacroljodid milchig ausscheidet. Um einen Niederschlag zu erhalten, wird die Mischung nach dem Hinzufügen des Jods kräftig geschüttelt und filtriert. Erst nachdem dies geschehen ist, säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an und verfährt genau so wie beim Thymol. Die Berechnung bleibt dieselbe.

Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Thymols, die der von Koppeschaar[2]) zur Bestimmung des Phenols angegebenen nachgebildet ist, ist von E. Zdarek[3]) beschrieben worden.

In einem Kölbchen mit eingeriebenem Stöpsel werden für je 0,1 g Thymol 20 ccm Bromsalzlösung (3,571 g $NaBrO_3$ + 12,178 g NaBr : 1 l) und 4 ccm rauchende Salzsäure zugegeben, etwa 5 Minuten tüchtig geschüttelt, nach Zugabe von 10 ccm KJ-Lösung (125 g KJ : 1 l) und Stärkelösung sofort mit Natriumthiosulfatlösung (9,76 g krist. $Na_2S_2O_3$: 1 l) auf Farblosigkeit titriert. Es wird ein Thymoltetrabromid gebildet, das unter den angegebenen Versuchsbedingungen beständig genug ist, um die Titration des Thymols mit genügender Genauigkeit zu ermöglichen.

Zur Bestimmung des Thymols kann man nach H. Elion[4]) sowie A. Seidell[5]) wie folgt verfahren:

0,1 bis 0,5 g Thymol werden in einer 300 ccm fassenden Flasche in 1 bis 2 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 100 ccm Wasser versetzt.

---

[1]) Die Zahl 0,0037528 gilt für O = 16; für H = 1 ist sie 0,00372175.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 15 (1876), 233.

[3]) Ebenda 41 (1902), 227; Chem. Zentralbl. **1902**, II. 75.

[4]) Recueil trav. chim. des P.-B. II. 7 (1888), 211; Journ. Americ. chem. Soc. **39** (1917), 1513.

[5]) Americ. chem. Journ. **47** (1912), 508.

Sodann werden Bromdämpfe in die Flasche geleitet, und zwar so lange, bis nach dem Umschütteln die braune Farbe bestehen bleibt. Nach einer halben Stunde werden 5 ccm Schwefelkohlenstoff und gleich darauf wäßrige 20 %ige Kaliumjodidlösung im Überschuß zu der Mischung gegossen. Das frei gewordene Jod wird mit Zehntelnormal-Thiosulfatlösung titriert. Sodann wird 2 %ige wäßrige Kaliumjodatlösung hinzugefügt und wiederum das frei gewordene Jod titriert. Das bei der zweiten Titration verbrauchte Thiosulfat entspricht der angewandten Menge Thymol. 1 ccm Zehntelnormal-Thiosulfatlösung = 0,007506 g Thymol.

Eine Methode zur Bestimmung von Eugenol im Nelkenöl hat Thoms[1]) angegeben. Das Verfahren beruht auf der Abscheidung des Eugenols als Benzoylverbindung und hat den wesentlichen Vorzug, daß man sich durch eine Schmelzpunktsbestimmung gleichzeitig von der Identität und Reinheit des abgeschiedenen Phenols überzeugen kann. Thoms hat die Methode später dadurch abgeändert und erweitert[2]), daß er die unter Umständen störend wirkenden Sesquiterpene vor dem Zusatz des Benzoylchlorids entfernt und bei der Bestimmung auch auf das als Acetat im Nelkenöl enthaltene Eugenol Rücksicht nimmt.

Bestimmung des Gesamteugenols. In einem etwa 150 ccm fassenden Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g 15 %iger Natronlauge übergossen und durch $^1/_2$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Den Inhalt des Becherglases gießt man noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflußrohr und bringt nach vollkommener Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten die Eugenolnatriumlösung in das Becherglas zurück. Die im Scheidetrichter verbleibenden Sesquiterpene werden noch zweimal mit je 5 ccm 15 %iger Natronlauge gewaschen und die Laugen mit der Eugenolnatriumlösung vereinigt. Hierzu setzt man nun 6 g Benzoylchlorid und schüttelt kräftig um, bis das Reaktionsgemisch gleichmäßig verteilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich unter starker Erwärmung in wenigen Minuten. Überschüssiges Benzoylchlorid zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis der kristallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und

---

[1]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 1 (1891), 278.

[2]) Arch. der Pharm. 241 (1903), 592.

läßt abermals erkalten. Man filtriert nun die überstehende klare Flüssigkeit ab, übergießt den im Becherglase zurückgehaltenen Kristallkuchen von neuem mit 50 ccm Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters wiederum auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise nochmals mit 50 ccm Wasser. Das überschüssige Natron sowie das Natronsalz sind dann entfernt.

Nachdem etwa auf das Filter gelangte Kristallblättchen in das Becherglas zurückgebracht worden sind, wird das noch feuchte Benzoyleugenol sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprozent übergossen und auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist; das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases wird solange fortgesetzt, bis das Benzoyleugenol in kleinkristallinischer Form auskristallisiert ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab[1]), bringt den Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und läßt das Filtrat in einen graduierten Cylinder laufen. Es werden bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt; man verdrängt die auf dem Filter noch im Kristallbrei vorhandene alkoholische Lösung durch soviel Alkohol von 90 Gewichtsprozent, daß das Filtrat im ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (dieses war vorher mit dem Filter bei 101° getrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90 %igen Alkohols werden bei 17° 0,55[2]) g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muß.

Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoesäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g) und filtriert man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöls an Eugenol nach der Formel:

$$\frac{4100 \cdot (a + 0{,}55)}{67 \cdot b}.$$

---

[1]) van Urk [Pharm. Weekblad 26 (1925), 668] empfiehlt, das Becherglas vor dem Filtrieren mindestens 15 Minuten lang in einem Wasserbad von 17° stehen zu lassen.

[2]) Dieser Faktor ist nach van Urk zu niedrig, weil bei seiner Benutzung um 4 % zu niedrige Resultate erhalten werden sollen.

Diese Formel ergibt sich aus den beiden Gleichungen:

(Benzoyleugenol) (Eugenol)

268 : 164 = (a + 0,55): Gefundene Menge Eugenol.

$$\text{Eugenol} = \frac{164 \cdot (a + 0{,}55)}{268}.$$

$$\text{Daher } b : \frac{164 \cdot (a + 0{,}55)}{268} = 100 : x.$$

$$x = \frac{164 \cdot (a + 0{,}55) \cdot 100}{268 \cdot b} = \frac{4100 \cdot (a + 0{,}55)}{67 \cdot b}.$$

Bestimmung des freien Eugenols. 5 g Nelkenöl werden in 20 g Äther gelöst und diese Lösung in einem Scheidetrichter schnell mit 20 g 15 %iger Natronlauge ausgeschüttelt. Die Eugenolnatriumlösung bringt man hierauf in ein Becherglas, wäscht den die Sesquiterpene enthaltenden Äther noch zweimal mit je 5 g Natronlauge der gleichen Stärke nach, erwärmt die vereinigten alkalischen Lösungen zum Austreiben des gelösten Äthers auf dem Wasserbade und benzoyliert sodann in der oben angegebenen Weise.

Hierdurch läßt sich sowohl das freie wie das als Ester im Nelkenöl enthaltene Eugenol ermitteln. Natürlich kann man die Thomssche Methode auch für jedes andere eugenolhaltige Öl anwenden, vorausgesetzt, daß es keine freien Alkohole enthält.

Eine titrimetrische Methode von H. W. van Urk[1]) zur Bestimmung des Eugenolgehaltes von Nelkenöl und andern ätherischen Ölen beruht darauf, daß man das Eugenol in die Natriumverbindung überführt, diese aus der alkalischen Lösung mit Bromnatrium ausfällt und das überschüssige Alkali durch Titrieren ermittelt. Man bringt 1 g Öl, genau gewogen, in einen trocknen, mit Glasstopfen versehenen Kolben zusammen mit 25 ccm einer 3 %igen Natriumhydroxydlösung, schüttelt schnell um, gibt 22 g Natriumbromid hinzu, schüttelt anhaltend 5 Minuten lang, läßt noch ½ Stunde unter bisweiligem Umschütteln stehen, filtriert die Mischung und titriert 20 ccm des Filtrats mit Halb- oder Fünftel-Normalsalzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Gegen Ende der Titration wird etwas Äther zugefügt, um eine durch Nichtphenole verursachte Trübung

[1]) Pharm. Weekblad 62 (1925), 667; Chem. Zentralbl. 1925, II. 1393.

zu beseitigen. Vom Titrationswert wird das Ergebnis eines genau gleichen Leerversuchs ohne Bromnatrium, wobei die durch dessen Auflösung bewirkte Volumvermehrung zu berücksichtigen ist, abgezogen. Hieraus ergibt sich die Menge des gebundenen NaOH, aus der die Eugenolmenge zu berechnen ist. Zur Filtration ist stets ein Filter von 9 cm Durchmesser zu verwenden, um die durch das Papier zurückgehaltene Alkalimenge gleich zu erhalten.

Berechnungsbeispiel: 1 g Eugenol verbrauchte für 20 ccm Filtrat 18,6 ccm HCl von $\frac{0,983}{5}$ N.

Volumvermehrung beim Auflösen des Natriumbromids von 25 ccm auf 32 ccm

$$\frac{32}{20} \times 18,6 \times \frac{0,983}{5} \times 164 = 959 \text{ mg Eugenol}$$

Korrektion für das in Lösung gebliebene Eugenol: 40 „

999 „ „ = 99,9 %.

Vorteile seiner Methode sind nach van Urk, daß sie in einer halben Stunde auszuführen ist, und daß etwa vorhandene Alkohole nicht stören, was nach den Verfahren von Thoms und von Verley und Bölsing unter Umständen der Fall sein kann.

Methylzahl. Eine Anzahl ätherischer Öle enthält als wichtige Bestandteile Methyl- und Äthyläther von Phenolen und Säuren, deren Alkylgruppen nach der Zeiselschen Methode[1]) bestimmt werden können. Benedikt und Grüßner[2]) haben die quantitative Methoxylbestimmung zur praktischen und wissenschaftlichen Untersuchung der ätherischen Öle empfohlen und ihre Brauchbarkeit an einer Reihe von Beispielen gezeigt. Sie bezeichnen als Methylzahl die Zahl, die angibt, wieviel mg Methyl 1 g Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspaltet. Dabei wird Äthyl, Propyl und Isopropyl durch die äquivalente Menge Methyl ersetzt gedacht. Die gewonnene Menge Jodsilber wird also in allen Fällen auf Methyl umgerechnet.

Die durch Kochen von 0,2 bis 0,3 g des zu untersuchenden Öls mit Jodwasserstoffsäure (vom spez. Gew. 1,70, der man nach

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 6 (1885), 989.

[2]) Chem. Ztg. 13 (1889), 872, 1087.

Herzig[1]) 8 % Essigsäureanhydrid zusetzt) entstehenden Dämpfe von Jodmethyl werden in einem geeigneten Apparat zunächst durch erwärmtes Wasser geleitet, in dem etwas Phosphor suspendiert ist, damit etwa mitgerissene Joddämpfe zurückgehalten werden. Nachdem das Jodmethyl diese Vorlage passiert hat, wird es von einer alkoholischen Silbernitratlösung aufgefangen und das ausgeschiedene Jodsilber gewogen.

Für die Ausführung dieser Bestimmung sind bequeme Apparate von L. Ehmann[2]) und von H. Decker[3]) zusammengestellt worden.

Gregor[4]) hat vorgeschlagen, die Suspension des Phosphors in Wasser durch eine Lösung von je einem Teil Kaliumbicarbonat und arseniger Säure in 10 Teilen Wasser zu ersetzen, wodurch man nicht nur die Joddämpfe, sondern auch etwa mit übergerissene Jodwasserstoffsäure unschädlich macht. Zum Auffangen des Jodmethyls wendet Gregor eine mit Salpetersäure angesäuerte $^{1}/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung an und titriert die zur Fällung von Jodsilber nicht verbrauchte Silbermenge nach Volhard mit $^{1}/_{10}$-Normal-Rhodankaliumlösung zurück.

Nach Weishut[5]) ist ein Zusatz von Phenol zur Jodwasserstoffsäure (3 ccm Phenol auf 10 ccm Säure) in den Fällen empfehlenswert, wo bei der gewöhnlichen Art der Ausführung der Methoxylbestimmung keine brauchbaren Zahlen erhalten werden. Bei einer Temperatur über 45° ist Phenol mit HJ in jedem Verhältnis mischbar.

Man verfährt in der Weise, daß man zuerst die Substanz, dann das geschmolzene Phenol und zuletzt die HJ in das Methoxylkölbchen bringt.

Wie aus den mitgeteilten Vergleichszahlen hervorgeht, ist der Phenolzusatz sehr viel besser als der früher von Herzig für den gleichen Zweck empfohlene Zusatz von Essigsäureanhydrid.

Klemenc[6]) führt die Bestimmung des abgespaltenen Jodalkyls anders aus. Er benutzt die leichte Zersetzlichkeit der Jodalkyle bei hoher Temperatur, indem er die Jodalkyle über glühenden Bimsstein leitet, wobei Zersetzung unter Abscheidung von Jod eintritt, das dann mit Thiosulfat titriert wird. Die Silbernitratlösung ist hierbei also ganz ausgeschaltet, außerdem soll die Zeit, in der das Resultat erhalten werden kann, auf mindestens die Hälfte vermindert sein.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **9** (1888), 544.
[2]) Chem. Ztg. **14** (1890), 1767.
[3]) Berl. Berichte **36** (1903), 2895.
[4]) Monatsh. f. Chem. **19** (1898), 116.
[5]) Ebenda **33** (1912), 1165.
[6]) Ebenda **34** (1913), 901.

Über die Methoxylbestimmung mit Hilfe von Pyridin siehe Kirpal und Bühn[1]) sowie Hewitt und Jones[2]).

Von den durch Benedikt und Grüßner untersuchten Ölen gaben keine Methylzahl: Wermutöl, Bittermandelöl, Angelicaöl, Bergamottöl, Kümmelöl, Citronenöl, Copaivabalsamöl, Corianderöl, Cubebenöl, Elemiöl, Eucalyptusöl, Geraniumöl, Wacholderbeeröl, Kirschlorbeeröl, Lavendelöl, Krauseminzöl, Pfefferminzöl, Weihrauchöl, Latschenkieferöl, Sadebaumöl, ostindisches und westindisches Sandelholzöl, Terpentinöl und Baldrianöl.

Hohe Methylzahlen lieferten Anisöl, Sternanisöl und Fenchelöl wegen ihres Gehalts an Anethol und Methylchavicol, Nelkenöl, Nelkenstielöl und Zimtblätteröl wegen ihres Eugenolgehalts. Bei Wintergrünöl wird die hohe Methylzahl durch das Methylsalicylat, bei Petersilienöl durch das Apiol und bei Calmusöl durch das Asaron[3]) veranlaßt.

Die Bestimmung ist nur bei ganz spiritusfreien Ölen anwendbar, da Äthylalkohol selbst eine Methylzahl gibt, woraus hervorgeht, daß man dieses Verfahren auch zum quantitativen Nachweis von Alkohol bei denjenigen Ölen benutzen kann, die im reinen Zustande keine Methoxylgruppen enthalten[4]).

---

[1]) Berl. Berichte 47 (1914), 1084.

[2]) Journ. chem. Soc. 115 (1919), 193.

[3]) Thoms u. Beckstroem, Berl. Berichte 35 (1902), 3191.

[4]) Die Methylzahlen einiger der von Benedikt und Grüßner untersuchten Öle können nur durch einen Gehalt an Alkohol erklärt werden. Es ist sehr zu bedauern, daß die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Öle nicht mit angegeben sind und man deshalb deren Reinheit nicht beurteilen kann. Bei dem in der angeführten Abhandlung mit Nr. 22 bezeichneten Ceylon-Zimtöl berechnen Benedikt und Grüßner aus der gefundenen Methylzahl 25,7 einen Gehalt von 28,1 % Eugenol. Da reines Ceylon-Zimtöl nur 4 bis 8 % Eugenol enthält, so geht aus der Bestimmung hervor (vorausgesetzt, daß die Methylzahl von dem Eugenol allein herrührt), daß das Öl mit dem eugenolreichen Zimtblätteröl verfälscht war. Aus diesem Beispiel ersieht man, daß die mitgeteilten Methylzahlen mit Vorsicht aufzunehmen sind. Es wäre daher eine dankenswerte Aufgabe, die Bestimmungen an Ölen, deren Reinheit vorher auf andere Weise festzustellen wäre, zu wiederholen, um dieser Methode die für praktische Zwecke notwendige Unterlage zu verschaffen. Für die wissenschaftliche Untersuchung ätherischer Öle ist die Methoxylbestimmung außerordentlich wertvoll, da sie Auskunft gibt über das Vorhandensein oder das Fehlen von Phenoläthern oder Säureestern, die eine Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppe enthalten.

Cineolbestimmung. Zur quantitativen Bestimmung des Cineols sind außer der fraktionierten Destillation verschiedene Methoden empfohlen worden, die sich alle darauf gründen, daß Cineol mit gewissen anderen Verbindungen Additionsprodukte zu bilden vermag. Wir lassen die Beschreibung der einzelnen Verfahren hier folgen.

1. Destillationsmethode[1]). Das zu untersuchende Öl wird fraktioniert und die in Intervallen von 2 zu 2 Graden aufgefangenen Fraktionen in ein gutes Kältegemisch gestellt und bis auf —15 bis —18° abgekühlt. Dann versucht man sie durch Schütteln oder Berühren mit einem Cineolkristall zum Erstarren zu bringen. Der nach einstündigem Stehen im Kältegemisch flüssig bleibende Anteil wird durch eine in eine feine Spitze ausgezogene Pipette abgesaugt. Man erhält bei einiger Übung eine fast trockne Kristallmasse, von der man die letzten Flüssigkeitsspuren durch mehrfaches Durcheinanderschütteln der Kristalle entfernen kann. Das geschmolzene Cineol aller Fraktionen wird vereinigt und gewogen.

Da ein gewisser Teil des Cineols in dem Terpen gelöst bleibt, so läßt sich auf diese Weise nicht alles abscheiden. Die Methode ist deshalb nur dann anwendbar, wenn es sich darum handelt, unter mehreren Ölen das cineolreichste herauszufinden.

2. Bromwasserstoffmethode. In eine durch eine Kältemischung stark abgekühlte Lösung von 10 ccm Öl in 40 ccm leichtsiedendem Petroläther (Sdp. 35 bis 40°) leitet man so lange absolut trockne Bromwasserstoffsäure ein, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gebildete, reinweiße Bromwasserstoffcineol ($C_{10}H_{18}O \cdot HBr$) saugt man schnell mit der Saugpumpe ab und wäscht mit kaltem Petroläther nach. In die abgesogene Flüssigkeit leitet man von neuem Bromwasserstoffsäure ein, saugt den etwa gebildeten Niederschlag für sich ab und vereinigt ihn dann mit der Hauptmenge.

Zur Entfernung des Petroläthers wird das Bromwasserstoffcineol eine Viertelstunde lang in einem Vakuum belassen, sodann mit wenig Alkohol in ein Cassiakölbchen gespült und durch Wasser zersetzt. Das abgeschiedene Cineol bringt man durch weiteren Wasserzusatz in den Kolbenhals und liest die Menge des Öles an der Skala ab. Durch Multiplikation mit 10 ergibt sich der Cineolgehalt des angewandten Öles in Volumprozenten.

3. Phosphorsäuremethode[2]), Vorschrift der amerikanischen Pharmacopöe (U. S. Ph.). 8. Auflage. 10 ccm Öl werden in 50 ccm Petroläther gelöst

---

[1]) Helbings Pharmacological Record No. VIII, London 1892.

[2]) Das Verfahren rührt, wie diese Firma mitteilte, von F. H. Faulding & Co. in Adelaide her. Zuerst beschrieben wurde es von Helbing u. Passmore (Helbings Pharmacological Record No. XXIV, London 1893), die aber kein Verdünnungsmittel anwandten. Kebler [Americ. Journ. Pharm. 70 (1898), 492] versuchte dadurch eine Verbesserung herbeizuführen, daß er das abgeschiedene und ausgepreßte Cineolphosphat mit Wasser zersetzte und die Säure mit Normal-

und zu der stark gekühlten (Kältemischung) Lösung allmählich unter Umrühren konzentrierte Phosphorsäure hinzugesetzt, bis die sich abscheidende, weiße Verbindung ($C_{10}H_{18}O \cdot H_3PO_4$) einen gelblichen oder rötlichen Farbenton annimmt. Sodann wird die Kristallmasse mit der Saugpumpe abgesogen, mit Petroläther gewaschen, durch Abpressen[1]) zwischen Tonplatten von den letzten flüssigen Anteilen befreit und mit Wasser zersetzt. Das abgeschiedene Cineol wird volumetrisch bestimmt und das Resultat auf Volumprozente umgerechnet.

Die britische Pharmakopöe gibt für die Eucalyptolbestimmung folgende Vorschrift:

10 ccm Öl werden mit 4 bis 5 ccm Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1.750 ($\frac{15,5°}{15,5°}$) in einem in ein Kältegemisch eingestellten Gefäß gut durchgemischt, das entstandene feste Additionsprodukt in ein Stück feinen Kalikos eingeschlagen und dann zwischen einigen Lagen Filtrierpapier scharf abgepreßt. Der Preßkuchen wird mit warmem Wasser zersetzt und das auf diese Weise wieder frei gewordene Eucalyptol dem Volumen nach bestimmt.

Die Bromwasserstoff- wie die Phosphorsäuremethode leiden an dem Übelstande, daß die Additionsverbindungen mit Cineol ziemlich leicht zersetzlich sind, wodurch ihre quantitative Abscheidung erschwert wird. Infolgedessen sind, wie Schimmel & Co.[2]) durch Versuche an Gemischen von bekanntem Cineolgehalt feststellten, die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Resultate unzuverlässig, z. T. weichen sie sogar ganz erheblich von der Wirklichkeit ab. Immerhin wird die Bromwasserstoffmethode bei Gegenwart nur geringer Cineolmengen von Nutzen sein können, da hier sämtliche übrigen Methoden versagen.

4. Die Arsensäuremethode. Von Turner und Holmes[3]) ist die Verwendung von Arsensäure, die ebenso wie die Phosphorsäure eine feste Verbindung[4]) mit Cineol gibt, zur Cineolbestimmung herangezogen worden. Sie wurde auch in die 9. Ausgabe (1916) der Amerikanischen Pharmakopöe aufgenommen, ist aber in der 10. Ausgabe (1926) nicht mehr enthalten.

---

alkali titrierte. Bedenkt man, wie schwer die dickflüssige Phosphorsäure aus dem zähen Cineol-Phosphorsäurekuchen quantitativ zu entfernen ist, so kann man auch dieser Abänderung kein großes Vertrauen entgegenbringen.

[1]) Die Schwierigkeiten, die sich bei der Cineolbestimmung nach der Phosphorsäuremethode ergeben, soll man nach Shapter [Perfum. Record 15 (1924), 423] vermeiden können, wenn man die Additionsverbindung mittels einer durch Kältemischungen leicht bei tiefer Temperatur zu haltenden Presse abpreßt.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1917, 30.

[3]) Perfum. Record 6 (1915), 20. — Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1915, 11.

[4]) E. Merck, D. R. P. 132606.

5. Die Cresineolmethode. Belluci und Grassi[1]) hatten die Eigenschaft des Cineols, mit einer Reihe von Phenolen, wie α- und β-Naphthol, o-, m- und p-Kresol, Brenzkatechin, Thymol u. a. Additionsverbindungen zu bilden, untersucht: Unter Verwendung des Anlagerungsprodukts von Cineol an o-Kresol, das er Cresineol nennt, hat T. Cocking[2]) ein Verfahren gegründet, nach dem er auf kryoskopischem Wege den Cineolgehalt von Eucalyptusöl in folgender Weise quantitativ bestimmt: 3 g Eucalyptusöl werden mit 2,1 g o-Kresol gemischt. Aus dem Erstarrungspunkt dieser Mischung wird mit Hilfe einer graphischen Tabelle der gesuchte Wert ermittelt.

6. Die Naphtholmethode. Zur Bestimmung des Cineols bedient sich Walker[3]) des α-Naphthols, das sich mit Cineol ebenso wie das o-Kresol in molekularen Verhältnissen verbindet. Vor dem Kresol hat das α-Naphthol den Vorzug, eine nicht hygroskopische Doppelverbindung mit Cineol zu geben. Das Walkersche Verfahren beruht ähnlich wie die Methode von Cocking[4]) darauf, daß man die Probe mit α-Naphthol mischt und die Erstarrungspunkte der Gemische bestimmt.

7. Die Oxydationsmethode von Dodge[5]). Sie beruht auf der verhältnismäßig großen Beständigkeit von Cineol gegen Kaliumpermanganat und wird in der Weise ausgeführt, daß man das betreffende Öl unter Eiswasserkühlung mit einer nach und nach zuzusetzenden 5 bis 6 %igen Kaliumpermanganatlösung schüttelt, bis ein Überschuß davon vorhanden ist. Das dabei zurückbleibende Eucalyptol wird der Menge nach bestimmt und durch Feststellung der Konstanten auf seine Reinheit geprüft.

Schimmel & Co.[6]) kamen bei der Nachprüfung der Methode zu ganz ungenügenden Resultaten.

8. Resorcinmethode. Im Laboratorium von Schimmel & Co.[7]) ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches darauf beruht, daß Cineol mit Resorcin ein in überschüssiger konzentrierter Resorcinlösung lösliches Additionsprodukt bildet. Man verfährt folgendermaßen: 10 ccm Öl werden in einem 100 ccm fassenden Cassiakölbchen (Fig. 74, S. 739) mit so viel 50 %iger Resorcinlösung versetzt, daß das Kölbchen zu etwa 4/5 gefüllt ist. Die Mischung wird 5 Minuten lang tüchtig durch-

[1]) Gazz. chim. ital. 43 (1913), II. 712; Chem. Zentralbl. 1914, I. 884.

[2]) Perfum. Record 11 (1920), 281. — Vgl. Bericht von Schimmel & Co. 1921, 65.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind. 42 (1923), T. 497.

[4]) Vgl. Cocking, Perfum. Record 15 (1924), 10.

[5]) Journ. ind. eng. Chem. 4 (1912), 592; 6 (1914), 863.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 56; April 1915, 74.

[7]) Ebenda Oktober 1907, 31; Wiegand u. Lehmann, Chem. Ztg. 32 (1908), 109; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 44.

geschüttelt, der nicht in Reaktion getretene Anteil des Öls durch Nachfüllen von Resorcin in den Kolbenhals gebracht, und durch öfteres Drehen und Beklopfen des Cassiakölbchens sorgt man dafür, daß auch die an den Gefäßwandungen haftenden Öltropfen an die Oberfläche steigen. Nachdem sich die Resorcinlösung vollständig geklärt hat, was meist erst nach mehreren Stunden der Fall ist, liest man das abgeschiedene Ölvolumen ab und findet durch Subtraktion von 10 den Cineolgehalt des angewandten Öls, der dann durch Multiplikation mit 10 in Volumprozenten ausgedrückt wird. Sehr cineolreiche Öle verdünnt man zweckmäßig vorher mit dem gleichen Volumen Terpentinöl, da das Cineolresorcin sonst bisweilen auskristallisiert, so daß die ganze Flüssigkeit erstarrt und die Bestimmung vereitelt wird.

In der vorstehenden Form ist das Verfahren nur bei solchen Ölen anwendbar, die neben Cineol keine nennenswerten Mengen sauerstoffhaltiger Körper (Alkohole, Aldehyde) enthalten, da das Resorcin diese ebenfalls löst und die Resultate dann zu hoch ausfallen. In allen anderen Fällen nimmt man die Bestimmung nicht mit dem ursprünglichen Öl vor, sondern mit der Cineol-Fraktion. Zu diesem Zwecke werden 100 ccm Öl aus einem Ladenburgschen Dreikugelkolben (Fig. 70, S. 712) in der Weise destilliert, daß in der Sekunde etwa ein Tropfen fällt. Die zwischen 170 und 190° siedenden Anteile, die das gesamte Cineol des Öls enthalten, werden gesondert aufgefangen und dem Volumen nach bestimmt. Man ermittelt sodann den Cineolgehalt dieser Fraktion in der oben beschriebenen Weise und rechnet ihn auf das ursprüngliche Öl um.

Die Fraktionierung hat den Nachteil, daß man dazu verhältnismäßig viel Öl gebraucht. Da nun die erwähnten sauerstoffhaltigen Verbindungen hauptsächlich aus Alkoholen[1]) bestehen, so kann man nach einem Vorschlag von Schimmel & Co.[2]) den Gehalt des Öls an acetylierbaren Bestandteilen feststellen und ihn von dem in Resorcin gelösten und auf Prozente umgerechneten Ölanteil in Abzug bringen. Die Differenz stellt dann den wirklichen Gehalt an Cineol dar.

---

[1]) Terpineol bildet z. B. einen wesentlichen Bestandteil des Cajeputöls.
[2] Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1915, 15.

Sicherer und auch für alle Fälle empfehlenswerter ist es, das Cineol als feste Resorcinverbindung abzuscheiden, diese zu zersetzen und das Cineol dem Volumen nach zu bestimmen. Schimmel & Co. teilen in ihrem Bericht **1926**, 52 mit, daß sie seit Jahren den Cineolgehalt ätherischer Öle nur noch mit Hilfe des festen Resorcin-Additionsprodukts ermitteln. Die Vorschrift hierfür lautet:

10 ccm Öl werden mit 20 ccm 50%iger Resorcinlösung vermischt und die — ev. nach Zusatz von etwas festem Cineolresorcin — entstandene Kristallmasse zu einem gleichförmigen Brei verrührt. Sodann wird scharf abgesaugt und zur Entfernung der letzten Ölspuren zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Der Preßkuchen wird in einem Becherglase unter vorsichtigem Erwärmen mit Alkalilauge zersetzt und die Flüssigkeit schließlich quantitativ in ein Cassiakölbchen gebracht, wobei man sich eines Trichterchens mit langem, bis zum Boden des Kölbchens reichenden Rohr bedient. Nach dem Auffüllen wird das Volumen des abgeschiedenen Cineols abgelesen und durch Multiplikation mit 10 der Gehalt in Volumprozenten festgestellt.

Bei einem Cineolgehalt von weniger als 70% ist das Öl vor der Bestimmung mit der gleichen Menge Cineol zu vermischen, da die Resultate sonst zu niedrig ausfallen.

Das zur Bestimmung verwendete Resorcin kann wieder regeneriert werden, indem man die vorher von dem nicht in Reaktion getretenen Öl getrennte Lösung mit Wasserdampf behandelt, wobei das Cineol überdestilliert. Die zurückbleibende Resorcinlösung wird eingedampft; das so wiedergewonnene Resorcin kann zu neuen Bestimmungen benutzt werden.

9. Bestimmung des Cineol-Gehalts in Eucalyptusölen durch den Erstarrungspunkt nach C. Kleber und W. v. Rechenberg[1]. Verwendet wird dazu ein Glasrohr, das zur Vermeidung allzuschneller Abkühlung und Erwärmung doppelwandig ist und direkt in die Kältemischung eingesetzt wird. Das von Schimmel & Co. benutzte Rohr[2] hat eine Länge von 18 cm, einen äußeren Durchmesser von 3 und einen inneren Durchmesser von 2 cm. Eine im oberen Teil angebrachte Öffnung

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **101** (1921), 171; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 25.

[2]) Unter Umständen genügt auch der auf S. 707 beschriebene und abgebildete Erstarrungspunktsbestimmungs-Apparat.

stellt die Verbindung des Zwischenraumes mit der äußeren Luft her. Die Außenwand trägt etwa 5 cm vom oberen Rande entfernt 3 Ausstülpungen, die dazu dienen, das Gefrierrohr beim Einhängen in die Kältemischung zu stützen. Um ein Beschlagen der Innenwandungen zu verhüten, gibt man etwas gekörntes Chlorcalcium oder einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure in den Zwischenraum. Ein Evakuieren desselben ist weniger zweckmäßig, da dann die Abkühlung zu viel Zeit in Anspruch nimmt.

Für die Untersuchung bringt man etwa 10 ccm Öl in das Gefriergefäß und stellt zunächst den ungefähren Erstarrungspunkt auf die übliche Weise fest, wobei man eine aus Eis und Kochsalz bereitete Kältemischung benutzt. Nachdem das Öl wieder geschmolzen ist, beginnt nunmehr die eigentliche Bestimmung. Als Erstarrungspunkt hat hier, ähnlich wie bei Rosenöl, die Temperatur zu gelten, bei der die Kristallisation eben einsetzt. Das Glas wird dabei zeitweise aus der Kältemischung herausgenommen, die Flüssigkeit mit dem Thermometer umgerührt und zum Einleiten der Kristallisation etwa 1° oberhalb des zu erwartenden Erstarrungspunktes ein Cineolkriställchen zugesetzt.

Für eine Reihe der vorkommenden Konzentrationen haben Kleber und v. Rechenberg die Erstarrungspunkte in einer Tabelle angegeben, aus der sich der gesuchte Wert berechnen läßt. Schimmel & Co.[1]) haben auf Grund dieser Tabelle die umstehende graphische Darstellung (Fig. 76) angefertigt, die ohne weiteres ein Ablesen des Cineolgehaltes ermöglicht.

Auch hier sind Öle mit weniger als 70 % Cineol vorher mit der gleichen Menge Cineol zu versetzen.

Blausäurebestimmung. Der qualitative Blausäurenachweis wurde schon auf S. 669 besprochen. Quantitativ bestimmt man die Säure am besten auf gewichtsanalytischem Wege:

Etwa 1 g Öl wird genau abgewogen und in der 10- bis 20fachen Menge Alkohol gelöst. Die Lösung versetzt man zunächst mit 10 g chlorfreier alkoholischer Ammoniaklösung, um das Phenyloxyacetonitril aufzuschließen, da sonst nur ein Teil der vorhandenen Blausäure bestimmt werden würde[2]). Nach kurzem Stehen fügt man eine wäßrige Lösung von Silbernitrat hinzu und

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1926, 51.

[2]) Kremers u. Schreiner, Pharm. Review 14 (1896), 196.

Eucalyptolbestimmung
im
Eucalyptusöl
durch Ermittlung des Erstarrungspunktes nach
C. Kleber u. W. v. Rechenberg.
Journ. prakt. Chem.
101 [1921], 171.
Eucalyptol in %
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90
89
88
87
86
85
84
83
82
81
80
79
78
77
76
75
74
73
72
71
70
69
68
67
66
65
Erstarrungspunkt
2 +1 0 −1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

säuert mit Salpetersäure an[1]). Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, sammelt man das Cyansilber auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Hat man s Gramm Öl angewandt und a Gramm Cyansilber gefunden, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öls an Blausäure aus folgender Formel:

$$\%\ HCN = \frac{a \cdot 20{,}149}{s}.$$

Bequemer, aber weniger genau, weil die Endreaktion nur schwierig mit der nötigen Sicherheit zu erkennen ist, ist die Vielhabersche[2]) maßanalytische Bestimmungsmethode. Das für Bittermandelwasser häufig angewandte Liebigsche Verfahren ist beim Öle ganz unbrauchbar.

Die Bestimmung geschieht folgendermaßen: Eine genau gewogene, etwa 1 g betragende Menge Öl wird mit etwa 10 ccm Wasser angeschüttelt und zur Spaltung des vorhandenen Cyanhydrins mit etwas frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd versetzt. Nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 10 %iger Kaliumchromatlösung titriert man langsam mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung — unter fortwährendem Schütteln, um das Öl in innige Berührung mit der Mischung zu bringen —, bis die rote Farbe des Silberchromats das Ende der Reaktion anzeigt. Jedes ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,0027018 g Blausäure. Den Prozentgehalt ermittelt man nach der Formel:

$$\%\ HCN = \frac{0{,}27018 \cdot b}{s}.$$

Hierbei bedeutet b die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung und s die zur Bestimmung verwendete Ölmenge in Grammen.

Für die Praxis dürfte die maßanalytische Methode im allgemeinen genügen. Sie ist von der amerikanischen Pharmakopöe (U. S. Ph.) zur Feststellung des Blausäuregehalts von Bitter-

---

[1]) Bei starkem Blausäuregehalt scheidet sich aus der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung auf Zusatz von Silbernitrat sehr bald ein feinkristallinischer Niederschlag von Silbercyanid-Ammoniak, NH_3AgCN, aus. Um dem zuvorzukommen, muß das Ansäuern mit Salpetersäure unmittelbar nach Zusatz der Silbernitratlösung geschehen.

[2]) Arch. der Pharm. **213** (1878), 408.

mandelöl aufgenommen worden. Die U. S. Ph. gibt als Faktor 0,002684 an. Die Unterschiede rühren daher, daß bei obiger Berechnung die Atomgewichte auf O = 16 bezogen sind, während die U. S. Ph. sie auf H = 1 bezieht.

Auf zwei weitere volumetrische Bestimmungsmethoden sei hier hingewiesen.

Die erste ist zuerst von L. W. Andrews[1]) beschrieben worden. Sie beruht darauf, daß sich Blausäure mit Mercurichlorid nach der Gleichung $2HCN + HgCl_2 = Hg(CN)_2 + 2HCl$ umsetzt. Es wird die dabei entstandene freie Salzsäure mit p-Nitrophenol als Indikator mittels $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge titriert. Das Umständliche dieser Methode besteht in der von Andrews angegebenen Vorschrift, die Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Sublimatlösung eine Stunde lang stehen zu lassen. Ein anderer Nachteil ist der undeutliche Farbenumschlag des Nitrophenols. Besser läßt sich nach Rosenthaler[2]) die Farbenänderung beobachten, wenn man Jodeosin als Indikator verwendet. Auch fand dieser Autor, daß man bei ganz kurzer Einwirkung ebensogute Ergebnisse erhält.

Zur Titration sind erforderlich: 1. $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge und $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure. 2. Jodeosin (0,2 %ige alkoholische Lösung) nebst Äther. 3. Sublimatlösung.

Zur Bestimmung verfährt man folgendermaßen: Man versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit, die am besten 1 % Blausäure enthält, mit Jodeosinlösung, neutralisiert mit Lauge oder Säure, bis die Lösung gerade noch Rosafärbung zeigt, fügt Sublimatlösung hinzu und titriert sofort mit Lauge zurück, bis die Farbe wieder erscheint. Ob man genügend Sublimatlösung zugesetzt hat, erkennt man daran, daß sich die fertig titrierte Flüssigkeit nach Zusatz von einigen Tropfen Sublimatlösung nicht mehr entfärbt. Tritt dies ein, so setzt man mehr Sublimatlösung zu und titriert nochmals mit Kalilauge. Hat man übertitriert, so gibt man einen Überschuß von Säure hinzu und titriert wieder zurück. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 2,7018 mg Blausäure.

Die Bestimmung der Gesamt-Blausäure in Flüssigkeiten, die freie Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin enthalten, bietet keine Schwierigkeiten. Man neutralisiert wiederum gegen Jodeosin, versetzt mit einem Überschuß von $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, schüttelt eine Minute kräftig durch, setzt Sublimatlösung zu und schüttelt nochmals eine Minute. Sodann gibt man Säure bis zur Entfärbung hinzu und titriert zuletzt mit Lauge bis zum Endpunkt (der ursprünglichen Rotfärbung). In allen Fällen, in denen man es mit Lösungen

---

[1]) Americ. chem. Journ. 30 (1903), 187.

[2]) Arch. der Pharm. 248 (1910), 529.

von unbekannter Stärke zu tun hat, ist es ratsam, nach Beendigung der Titration nochmals Lauge und Sublimatlösung hinzuzufügen und nach 5 Minuten langem Schütteln nochmals zu titrieren. Man berechnet auf Grund folgender Gleichungen: $HCN + KOH = KCN + H_2O$. — $C_6H_5CHOHCN + KOH = KCN + C_6H_5CHO + H_2O$. — $2KCN + HgCl_2 = Hg(CN)_2 + 2KCl$.

Bei der Bestimmung der freien Blausäure neben Benzaldehydcyanhydrin genügt es nicht, die neutralisierte Lösung mit Sublimat zu versetzen und mit Alkali zu titrieren. Man findet dann immer zu hohe Resultate, weil Nitril durch das zutropfende Alkali zersetzt wird. Am besten arbeitet man wie folgt:

Man läßt die zu untersuchende Lösung in einen Scheidetrichter, in dem sich etwa 20 ccm gesättigter neutraler Natriumsulfatlösung befinden, laufen und neutralisiert, nachdem man 50 ccm Äther und 10 Tropfen Jodeosinlösung zugesetzt hat. Eventuell ausfallendes Natriumsulfat wird durch Wasserzusatz in Lösung gebracht. Sodann gibt man Sublimatlösung hinzu, trennt, nachdem man kräftig umgeschüttelt hat, die wäßrige Flüssigkeit in ein Glas ab und schüttelt die im Trichter zurückbleibende Lösung einmal mit 20 ccm und dann nochmals mit nur wenig Natriumsulfatlösung aus. Die ausgeschüttelte Säure wird wie sonst mit Alkali titriert.

Einem andern von L. Rosenthaler[1]) ausgedachten Verfahren liegt die Umsetzung der Blausäure mit Mercurinitrat nach der Gleichung: $Hg(NO_3)_2 + 2HCN = Hg(CN)_2 + 2HNO_3$ zugrunde. Das überschüssige Mercurinitrat wird mit Rhodanammoniumlösung (mit Ferriammoniumsulfat als Indikator) titriert.

Zur Bestimmung braucht man eine $^1/_{10}$ normale Mercurinitratlösung, eine $^1/_{10}$ normale Ammoniumrhodanidlösung und eine gesättigte, mit etwas Salpetersäure versetzte Ferriammoniumsulfatlösung. Die Blausäure enthaltende Flüssigkeit läßt man in die überschüssige Quecksilberlösung hineinlaufen, verschließt das Gefäß, in dem man die Titration vornimmt, und schüttelt kräftig um. Ob genügend Mercurinitrat zugesetzt ist, erkennt man daran, daß die Flüssigkeit nicht mehr nach Blausäure riecht. Durch Sättigen der Flüssigkeit mit chlorfreiem Alkalinitrat läßt sich eine Verschärfung der Umschläge erzielen. 1 ccm $^1/_{10}$ normal $Hg(NO_3)_2$ = 2,7018 mg HCN.

Zur Bestimmung der Blausäure neben Benzaldehydcyanhydrin eignet sich die Methode nicht.

Auf eine von Runne[2]) veröffentlichte kritische Besprechung aller zur Bestimmung von Blausäure in Bittermandelwasser vorgeschlagenen gewichts- und maßanalytischen Methoden sei des Interesses wegen aufmerksam gemacht.

Senfölbestimmung. Den Gehalt an Senföl kann man entweder dadurch ermitteln, daß man es als Thiosinamin zur

---

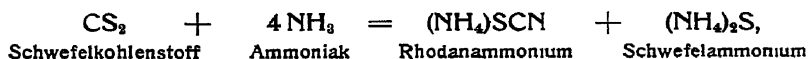
[1]) Arch. der Pharm. 249 (1911), 253.

[2]) Apotheker-Ztg. 24 (1909), 288, 297, 306, 314, 325, 333, 344, 356.

Wägung bringt, oder besser durch Umsetzung mit ammoniakalischer Silberlösung, wobei ebenfalls intermediär Thiosinamin entsteht, das dann aber gleich, unter Abscheidung von Schwefelsilber, weiter zerlegt wird. Im letzteren Falle unterscheidet man wieder eine gravimetrische Bestimmung (Wägung des ausgeschiedenen Schwefelsilbers) und eine titrimetrische (Verwendung von $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung und Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrats). In der Praxis ist fast nur dieses titrimetrische Verfahren im Gebrauch, doch sollen der Vollständigkeit wegen auch die beiden anderen Methoden hier beschrieben werden.

THIOSINAMINMETHODE[1]). Schüttelt man 3 g Senföl und 3 g Weingeist mit 6 g Ammoniakflüssigkeit in einem Kölbchen zusammen, so klärt sich das Gemisch nach einigen Stunden in der Kälte (rasch bei 50°) und gibt gewöhnlich ohne Färbung Kristalle von Thiosinamin. Von den Kristallen gieße man die gelbe Mutterlauge ab und dampfe letztere nach und nach auf dem Wasserbade ein, indem man erst dann wieder eine neue Menge Flüssigkeit zugibt, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Alsdann bringe man auch die Kristalle in das Abdampfschälchen und erwärme dieses, nachdem man auch den letzten Inhalt des Kölbchens noch mit Weingeist in das Schälchen gespült hat, auf dem Wasserbade, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Das in dieser Weise erhaltene, 3,25 bis höchstens 3,5 g (entsprechend einem Gehalt von 92,6 bis 100 % Isothiocyanallyl) betragende Thiosinamin ist nach dem Erkalten eine bräunliche, bei 70° schmelzende Kristallmasse mit lauchartigem, durchaus nicht scharfem Geruche. In 2 Teilen warmen Wassers löst sich die Masse zu einer blaues Lackmuspapier nicht verändernden Flüssigkeit von etwas bitterem, nicht nachhaltigem Geschmack auf.

Zu beachten ist, daß hierbei vorhandener Schwefelkohlenstoff mit als Thiosinamin bestimmt wird, da er mit Ammoniak nach der Gleichung reagiert:

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{CS_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3} = \underset{\text{Rhodanammonium}}{(NH_4)SCN} + \underset{\text{Schwefelammonium}}{(NH_4)_2S},$$

und die entstehenden Produkte beim Eindampfen größtenteils im Rückstande bleiben. Beträgt dieser mehr als 3,5 g, so ist ein unzulässiger Schwefelkohlenstoffgehalt wahrscheinlich, besonders wenn die Masse nach Schwefelammonium riecht.

Berechnen läßt sich der Prozentgehalt an Isothiocyanallyl nach der Formel:

$$\frac{a \cdot 85{,}34}{s}.$$

Hierbei bedeutet a die gefundene Thiosinaminmenge und s die angewandte Senfölmenge in Grammen.

---

[1]) Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs III. 1890

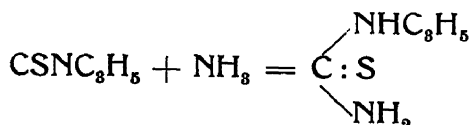
Kremel[1]) hat vorgeschlagen, Ammoniak von bestimmtem Gehalt zu verwenden und die zur Thiosinaminbildung nicht verwendete Menge durch Titrieren mit Halbnormalsäure zu ermitteln. Über die Brauchbarkeit dieser Methode scheinen praktische Erfahrungen nicht vorzuliegen.

Bestimmung mit ammoniakalischer Silberlösung.

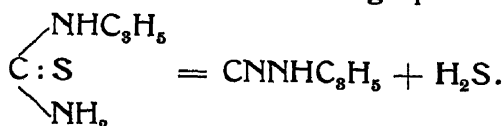
a) Titrimetrische Methode. Etwa 5 g (genau gewogen) einer Lösung von 1 g Senföl in 49 g Spiritus werden in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit ($d_{15°}$ 0,960) versetzt. Den Kolben versieht man mit einem als Rückflußkühler dienenden, 1 m langen Steigrohr und erhitzt ihn 1 Stunde lang auf dem lebhaft siedenden Wasserbade. Sodann kühlt man auf Zimmertemperatur ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt durch und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure ($d_{15°}$ 1,153) und etwas Ferriammoniumsulfatlösung mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung titriert, bis eben bleibende Rotfärbung eintritt. Um die im ganzen in Reaktion getretene Menge Silberlösung zu erfahren, ist die Anzahl der verbrauchten ccm Rhodanammoniumlösung zu verdoppeln und das Produkt von 50 zu subtrahieren. Haben s Gramm der alkoholischen Senföllösung a ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung verbraucht, so ist der Prozentgehalt des Öles an Isothiocyanallyl

$$\frac{a \cdot 24{,}78}{s}.$$

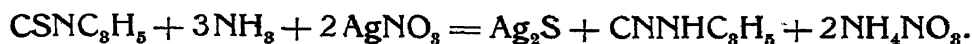
Der sich hierbei abspielende Prozeß ist folgender: Zunächst entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Senföl Thiosinamin:

$$CSNC_3H_5 + NH_3 = C{:}S \begin{cases} NHC_3H_5 \\ NH_2 \end{cases}$$

dieses wird durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung in Allylcyanamid und Schwefelwasserstoff gespalten:

$$C{:}S \begin{cases} NHC_3H_5 \\ NH_2 \end{cases} = CNNHC_3H_5 + H_2S.$$

---

[1]) Pharm. Post 21 (1888), 828.

Der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem vorhandenen Silberoxyd zu Ag_2S. Im Zusammenhang läßt sich der Prozeß durch nachstehendes Formelbild veranschaulichen:

$$CSNC_3H_5 + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + CNNHC_3H_5 + 2NH_4NO_3.$$

Das Prinzip dieser Methode stammt von E. Dieterich[1]), der jedoch die Bestimmung gravimetrisch durch Wägung des Schwefelsilbers vornehmen ließ (s. u.). Gadamer[2]) übertrug sie dann auf die Maßanalyse. Entsprechend der Dieterichschen Vorschrift wurde die Mischung aber nicht erwärmt, sondern blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. K. Dieterich[3]) sowohl wie Firbas[4]) machten darauf aufmerksam, daß die Umsetzung des Thiosinamins mit Silbernitrat nach 24-stündigem Stehen in der Kälte noch nicht vollständig ist, und daß nur dann richtige Werte erhalten werden, wenn man die Mischung nach dem Stehen noch einige Zeit erwärmt. Kuntze[5]) stellte später fest, daß bei gewöhnlicher Temperatur neben Schwefelsilber stets mehr oder weniger von der Silberverbindung des Allylsulfocarbaminsäureäthylesters entsteht, wobei für 1 Mol. Senföl 1 Atom Silber in Betracht kommt, während zur Bildung des Schwefelsilbers für 1 Mol. Senföl 2 Atome Silber erforderlich sind. Die Folge davon ist, daß man weniger Silbernitratlösung gebraucht als bei vollständiger Umsetzung, und daß mithin die Resultate zu niedrig ausfallen.

Vermieden wird die Ausscheidung von Thiourethansilber dadurch, daß man bei höherer Temperatur arbeitet, und zwar erhält man nach Kuntze die besten Resultate, wenn man wie oben angegeben verfährt und die Mischung sogleich 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Eine Reduktion der Silberlösung beim Kochen mit Alkohol ist nach den von Kuntze angestellten Versuchen nicht zu befürchten.

b) Gravimetrische Methode. Wie schon erwähnt, rührt die Bestimmung des Isothiocyanallyls mit ammoniakalischer

---

1) Helfenberger Annalen 1886, 59.

2) Arch. der Pharm. 237 (1899), 110. Vgl. auch Arch. der Pharm. 246 (1908), 59, Anm. 2.

3) Pharm. Ztg. 45 (1900), 768.

4) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 58 (1904), 222.

5) Arch. der Pharm. 246 (1908), 58.

Silberlösung von E. Dieterich (loc. cit.) her, der aber den Gehalt dadurch feststellt, daß er das abgeschiedene Schwefelsilber zur Wägung bringt. K. Dieterich[1]) hat das Verfahren später etwas modifiziert. Man verfährt zunächst genau wie bei der titrimetrischen Methode, nur braucht man natürlich keine eingestellte Silberlösung anzuwenden. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn durch Filtrieren der heißen Flüssigkeit auf einem vorher nacheinander mit Ammoniak, heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschenen, getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit heißem Wasser lege artis aus, verdrängt die wäßrige Flüssigkeit mit starkem Alkohol und diesen wieder mit Äther. Der so behandelte Niederschlag wird bei etwa 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Prozentgehalt des Öles an Isothiocyanallyl ergibt sich aus der Formel:

$$\frac{a \cdot 39{,}995}{s}$$

a = Menge des gefundenen Schwefelsilbers in Grammen,
s = angewandte Senfölmenge in Grammen.

Nach Kuntze (loc. cit.) soll man bei dieser Methode auch dann brauchbare Werte erhalten, wenn man die Mischung ohne zu erwärmen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Obgleich, wie oben angeführt, unter diesen Umständen neben Schwefelsilber auch Thiourethansilber entsteht, so ist das doch nur von unbedeutendem Einfluß auf das Resultat, da die Molekulargewichte dieser beiden Verbindungen (248 und 252) nahe beieinander liegen. Wie wir gesehen haben, können bei der titrimetrischen Methode dadurch erhebliche Fehler zustande kommen.

Über die kritische Prüfung der wichtigsten Methoden zur Bestimmung des Senföls berichtet Frerichs, und zwar über Arbeiten von Wehrmann, Wegener, Braunwarth und Meyer im Archiv der Pharmazie **253** (1915), 306—27.

Prüfung der ätherischen Öle auf Schwermetalle (Pb und Cu): 10 ccm Öl werden mit 10 ccm Wasser, das 1 Tropfen Salzsäure enthält, durchgeschüttelt, das Wasser dann wieder vom Öl getrennt und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt: es darf sich dabei nicht dunkel färben.

---

[1]) Helfenberger Annalen **1900**, 182.

Nach der Amerikanischen Pharmakopöe verfährt man in der Weise, daß man die Mischung nicht trennt, sondern sogleich Schwefelwasserstoff einleitet: weder Öl noch Wasser dürfen sich dunkel färben.

Prüfung auf Chlor. 1. QUALITATIVE PRÜFUNGSMETHODEN. Eine bei der Untersuchung von Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl, sowie verschiedenen Präparaten wichtige Prüfung ist die auf das Vorhandensein gechlorter Produkte. Während es sich bei den beiden Ölen darum handelt, etwaige Verfälschungen mit dem gewöhnlichen technischen Benzaldehyd nachzuweisen, gibt uns diese Prüfung bei den betreffenden Präparaten Auskunft über deren Reinheitsgrad. Die hauptsächlichsten hierhergehörigen Verbindungen sind Benzylalkohol, Benzaldehyd, Phenyläthylalkohol, Phenylacetaldehyd, Zimtaldehyd, synthetischer Campher, Benzylbenzoat und Benzylacetat.

Sogenannte Beilsteinsche Probe. Ein an einem Platindraht befestigtes Kupferoxydstückchen wird mit dem Öl befeuchtet und in den äußeren Teil einer Bunsenflamme gehalten. Sobald der Kohlenstoff verbrannt ist, beobachtet man bei Gegenwart von Chlor eine grüne bis blaugrüne Färbung der Flamme, die durch verdampfendes Chlorkupfer verursacht wird, und deren Intensität und Dauer von der Menge des Chlors abhängt.

Zum Nachweis von Chlor in ätherischen Ölen oder organischen Präparaten ist die Beilsteinsche Probe nicht zu empfehlen, da es auch chlorfreie organische flüchtige Kupferverbindungen gibt, die die Flamme blaugrün färben, wie dies z. B. H. Kunz-Krause[1]) bei Kupferbenzoat beobachtet hat, das sich beim Erhitzen von Benzoesäure mit Kupferoxyd bildet. Da nun Benzaldehyd beim Stehen an der Luft leicht in Benzoesäure übergeht, so kann leicht ein Chlorgehalt durch die Flammenfärbung vorgetäuscht werden. Andrerseits ist sie weniger genau als die „Verbrennungsmethode". Zum Nachweis von Chlor im künstlichen Campher ist die Beilsteinprobe nach K. Stephan[2]) aber geeignet.

Kalkprobe. Das zu prüfende Öl wird innig mit etwa der zehnfachen Menge chlorfreien gebrannten Marmors[3]) verrieben

---

[1]) Apotheker-Ztg. **30** (1915), 141.

[2]) Vgl. Lohmann, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 222.

[3]) Statt des Marmors kann man auch chlorfreie calcinierte Soda verwenden.

und die Mischung einige Zeit schwach im Tiegel geglüht. Etwa vorhandenes Chlor wird hierbei an Kalk gebunden. Man löst in Salpetersäure und prüft die filtrierte Lösung in der üblichen Weise mit Silbernitrat.

Da durch das Glühen im offenen Tiegel leicht Verluste an Öl entstehen können, ist sie wenig genau und ziemlich umständlich.

Verbrennungsmethode[1]. Sie ist die geeignetste von allen vorgeschlagenen Verfahren. Nur muß die dafür gegebene Vorschrift genau innegehalten werden. Sie besteht darin, daß man das betreffende Öl verbrennt und die Verbrennungsprodukte auf Salzsäure prüft. Ein etwa 5 × 6 cm großes, fidibusartig zusammengefaltetes Stück Filtrierpapier wird mit dem Öle getränkt, der Überschuß an letzterem abgeschleudert und das Papier in eine kleine Porzellanschale gebracht, die in einer größeren von etwa 20 cm Durchmesser steht. Man zündet das Papier an und stürzt schnell ein bereit gehaltenes, etwa 2 Liter fassendes, innen mit destilliertem Wasser befeuchtetes Becherglas darüber. Die Größenverhältnisse müssen so gewählt sein, daß der Rand der größeren Schale den des Becherglases noch etwas überragt. Nach dem Erlöschen der Flamme läßt man das Becherglas noch eine Minute darüber und spült sodann die Verbrennungsprodukte, die sich an den feuchten Wandungen des Becherglases niedergeschlagen haben, mit wenig (10 ccm) destilliertem Wasser auf ein Filter. Das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte Filtrat muß auf Zusatz von Silbernitratlösung klar bleiben.

Verfährt man genau wie angegeben, so verbrennen dabei ungefähr 0,4 g Öl. Es läßt sich noch 1 Tropfen Monochlorbenzol in 50 g Benzaldehyd mit aller Schärfe erkennen, was einem ungefähren Chlorgehalt von 0,03 % entspricht. Der Sicherheit wegen mache man aber stets die Gegenprobe mit einem reinen Destillat, da Täuschungen vorkommen können, wenn das Wasser und die Gefäße nicht vollständig frei von Salzsäureverbindungen sind. Vor der Kalkprobe hat sie den Vorzug, bequemer und schneller ausführbar zu sein, besonders dann, wenn man viele Öle zu prüfen hat.

Bei blausäurehaltigen Ölen kann unter Umständen die Blausäure zu Irrtümern Veranlassung geben, indem unverbrannte

[1] Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1890, 29 und Oktober 1904, 57.

Blausäure von den Verbrennungsprodukten mitgerissen und von dem an der Innenwandung des Becherglases befindlichen Wasser aufgenommen wird. Bei der Prüfung mit Silbernitrat tritt dann auch bei reinen Ölen eine Trübung ein, die aber nicht durch AgCl, sondern durch AgCN hervorgerufen ist. Zum Unterschied von AgCl verschwindet die durch AgCN verursachte Trübung, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig bis nahe zum Sieden erwärmt.

2. QUANTITATIVE CHLORBESTIMMUNGSMETHODEN. In einer verhältnismäßig großen Ölmenge enthaltene Spuren von Chlor lassen sich nach der bekannten Cariusschen Methode nicht quantitativ bestimmen. Nach Carius wird eine bestimmte Menge des Öles mit rauchender Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat im Einschmelzrohr erhitzt und das dabei gebildete Chlorsilber gewogen. Es wurde daher im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) von K. Rübke[2]) ein Verfahren ausgearbeitet, das verhältnismäßig schnell ausführbar ist und sichere und genaue Resultate liefert. Es beruht darauf, daß der bei der Verbrennung einer gewogenen Menge einer chlorhaltigen organischen Substanz entstehende Chlorwasserstoff vollständig durch verdünnte Kalilauge absorbiert und durch Titrieren ermittelt wird.

Die Anordnung des der Bestimmung dienenden Apparates[3]) veranschaulicht die beigefügte Zeichnung, zu der zu bemerken ist, daß nur die U-Röhren *E* und *F* an den beiden einander zugewandten Schenkeln durch je eine Klammer am gleichen Stativ und zwar in solcher Höhe befestigt werden, daß Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt unter die Ablaßhähne gesetzt werden können.

Der wichtigste Teil des Apparates ist die zur Verbrennung dienende Lampe *A*, deren flaschenförmiger Behälter etwa 20 ccm faßt. Der Hals besitzt zwei Glasschliffe, und zwar ist außen die Kappe *B* aufgeschliffen, die für die Wägungen aufgesetzt wird, während in den Hals ein am unteren Ende schwach verdicktes Glasrohr eingeschliffen ist, in das ein zweites Glasröhrchen hineinpaßt, das kurz unterhalb seines oberen Endes eine geringe Verdickung aufweist, um ein Hindurchgleiten zu verhindern. Dieses Röhrchen hat einen inneren Durchmesser von etwa 2 mm und nimmt den Asbestfaden auf, der als Docht dient. Auf den oberen Teil des Glasrohres ist ein kurzes Metallgewinde aufgepaßt, das eben herübergeschoben werden kann und dann leicht auf die Verdickung des Glasrohres aufgedrückt wird, damit es festsitzt. Der

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 67; **1921**, 56; **1922**, 95; **1923**, 96.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **36** (1923), 156.

[3]) Der Apparat wird von der Firma F. Hugershoff in Leipzig hergestellt.

dreiarmige Glockenträger ist auf dem Gewinde leicht drehbar und trägt die halbkugelförmige Glasglocke mit etwa 6 mm weiter Öffnung.

Vor Ausführung einer quantitativen Bestimmung wird der betreffende Benzaldehyd zunächst qualitativ auf seinen Chlorgehalt geprüft, um einen Anhaltspunkt für die zu verbrennende Menge zu bekommen. Alsdann wird der Apparat für die quantitative Bestimmung in folgender Weise zusammengesetzt:

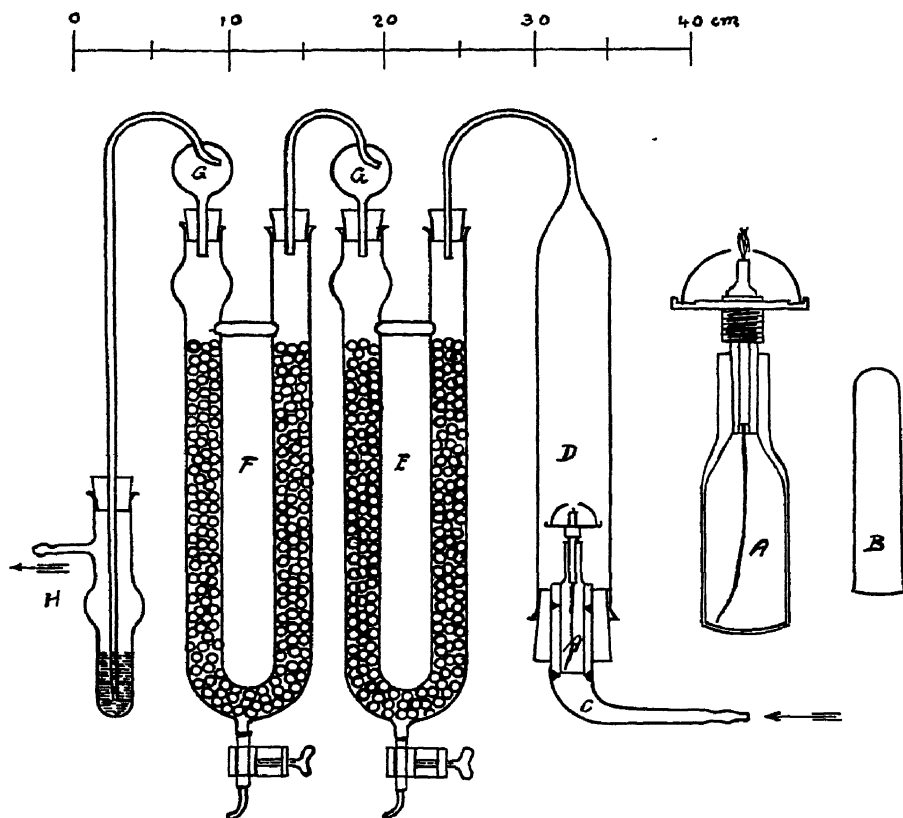



Fig. 77.

Apparat zur Halogen-Bestimmung in organischen Verbindungen. (D. R. G. M.)

Die beiden zur Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffgases dienenden U-Rohre werden zu etwa $^3/_4$ ihrer Länge mit Glasperlen gefüllt und mit je 25 ccm chlorfreier $^1/_{50}$-Normal-Kalilauge beschickt, wobei zu beachten ist, daß die Flüssigkeit in die nicht bauchig erweiterten Schenkel gegeben wird, um die in ihnen befindlichen Perlen nach Möglichkeit zu benetzen. Die U-Rohre werden nun durch die gut eingepaßten Korkstopfen des kurzen Kugelaufsatzes miteinander verbunden. Das lediglich zur Kontrolle dienende Gläschen *H* wird mit etwa 10 ccm Wasser gefüllt, an den Kugelaufsatz *G* angefügt und dieser auf das U-Rohr *F* aufgesetzt; alsdann wird *H* mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

Zuletzt wird der Verbrennungszylinder *D* an das U-Rohr *E* angefügt und probeweise mit dem zur Aufnahme der Lampe dienenden Gefäß *C* durch den über *C* geschobenen Gummistopfen verschlossen.

Da durch Versuche festgestellt wurde, daß bei Ausführung der Verbrennung keinesfalls die fast stets chlorhaltige Laboratoriumsluft, sondern frische Außenluft durch den Apparat zu saugen ist, die zweckmäßig vorher von Wasserdampf befreit wurde, so wird *C* durch ein kurzes Schlauchstück mit einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche verbunden, deren zweiter Stutzen an ein durch eine Fensteröffnung nach außen reichendes Glasrohr angeschlossen wird.

Zur Prüfung des Apparats auf gutes Schließen der Stopfenverbindungen wird mit der Wasserstrahlluftpumpe ein lebhafter Luftstrom hindurchgesaugt; folgen hierbei — gleiche Rohrweite vorausgesetzt — die Luftblasen in der Waschflasche einander mit derselben Schnelligkeit wie im Gläschen *H*, so ist der Apparat in gebrauchsfähigem Zustand.

Der zu prüfende chlorhaltige Benzaldehyd wird jetzt in das Lämpchen gefüllt und dieses nach dem Aufsetzen des Glasrohres, aus dem der Asbestdocht etwa 2 mm weit herausragt, durch die Glaskappe *B* verschlossen und gewogen.

Alsdann wird das Lämpchen nach vorsichtigem Abstellen der Luftpumpe in das abgenommene Gefäß *C* gesetzt, mit diesem unter den Zylinder *D* gebracht, der Benzaldehyd entzündet und gleichzeitig ein gelinder Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Durch eine nötigenfalls vorzunehmende Drehung des Glockenträgers wird die Höhe der Flamme auf etwa 6—8 mm eingestellt, wobei darauf zu achten ist, daß keinerlei Rußbildung erfolgt. Bei dieser Flammengröße verbrennt in der Stunde etwa 1 g Benzaldehyd. Der Stopfen von *C* wird dann fest in den Zylinder *D* eingesetzt und, falls die Verbindung mit dem Waschgefäß für die durchzusaugende Luft gelöst wurde, diese wiederhergestellt. Durch eine über den Verbindungsschlauch geschobene Klemmschraube kann die Luftzufuhr geregelt werden, denn es hat sich als zweckentsprechend erwiesen, die Wasserstrahlpumpe recht kräftig wirken zu lassen, um ein durch das Nachlassen der Saugkraft bewirktes Erlöschen der Flamme zu verhindern. Der Luftstrom ist als ausreichend anzusehen, wenn an der Wandung des Verbrennungscylinders keine Wasserbildung auftritt; er beträgt dann etwa 1 l in der Minute.

Sollte bei länger andauernden Verbrennungen nach einiger Zeit die Flammengröße infolge Verkohlung der Dochtspitze erheblich nachlassen, so wird das Gefäß *C* mit der Lampe herausgenommen, nachdem zuvor die Saugpumpe zum Teil zugeschraubt wurde, um beim Öffnen des Apparates ein Übersteigen der Absorptionsflüssigkeiten zu vermeiden. Die Lampe wird in der beschriebenen Weise gewogen, der Asbestfaden mit einer Pinzette 2 bis 3 mm weit herausgezogen und die verkohlte Spitze mit einer Schere abgeschnitten. Durch eine zweite Wägung wird der dadurch entstandene Gewichtsverlust ermittelt und nach der Zusammensetzung des Apparates die Verbrennung fortgeführt.

Ist eine genügende Menge Benzaldehyd verbrannt (bis zu 10 bis 12 g bei sehr geringem Chlorgehalt), so wird die Lampe herausgenommen und

das Gewicht der verbrauchten Benzaldehydmenge ermittelt. Nachdem inzwischen noch einige Zeit ein mäßiger Luftstrom durch den Apparat gesaugt worden ist, löst man die Verbindung mit dem Kugelaufsatz und stellt die Wasserstrahlpumpe ab.

Nach dem Abnehmen des andern Kugelaufsatzes sowie des Verbrennungszylinders wird der Inhalt der U-Rohre in die darunter gesetzten Erlenmeyerkolben entleert und der Zylinder *D* zweimal mit je etwa 15 ccm Wasser ausgespült, das in das U-Rohr *E* zu geben ist. Alsdann wird mit Hilfe einer Spritzflasche der obere Teil der U-Rohre gut abgespült und nach jedesmaligem Schließen der Klemmschrauben viermal soviel Wasser in die Rohre gegeben, daß die Glasperlen eben davon bedeckt werden. Die Gesamtmenge der Flüssigkeiten wird dann etwa je 350 ccm betragen. Nach Zugabe von einigen chlorfreien Siedesteinchen wird auf einem Asbestdrahtnetz bis zu einer bei 100 ccm angebrachten Marke eingedampft und nach dem Abkühlen nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthaleinlösung mit chlorfreier Halbnormal-Schwefelsäure genau neutralisiert. Nach Hinzufügen von 5 Tropfen Kaliumchromatlösung wird zuerst der Inhalt des U-Rohres *F* mit $^1/_{50}$-Normal-Silbernitratlösung bis zum Auftreten der Silberchromatfärbung versetzt, weil hier nur einige Tropfen erforderlich sind, und alsdann der Inhalt des U-Rohres *E* auf den gleichen Farbenton titriert. Zur Ermittlung des möglicherweise vorhandenen Chlorgehalts von Wasser und Reagenzien wird ein blinder Versuch unter denselben Bedingungen angestellt, der in der Regel den gleichen Silbernitratverbrauch wie der Inhalt des U-Rohres *F* erfordert; ein Beweis dafür, daß die gebildete Chlorwasserstoffsäure im U-Rohr *E* vollständig absorbiert wurde.

Bezeichnet man den Verbrauch an $^1/_{50}$-Normal-Silbernitratlösung (1 ccm = 0,00071 g Chlor), vermindert um den blinden Versuch, mit a und die angewandte Menge Benzaldehyd mit s, so berechnet sich der Chlorgehalt nach der Formel:

$$\% \text{ Chlor} = \frac{a \cdot 0{,}071}{s}.$$

Eine weitere Methode zur quantitativen Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd, die im Prinzip dem soeben beschriebenen Verfahren entspricht, rührt von J. Voigt[1]) her.

Sie beruht auf der Verbrennung des Benzaldehyds in einer eigenartig konstruierten Lampe unter Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff. Die Lampe besteht aus einem beiderseits geschlossenen zylindrischen Gefäß, in das nahe am einen Ende ein zur Wasserstoffzufuhr bestimmtes Rohr mündet, während durch das andere Ende das innen rechtwinklig nach oben gebogene Abgangsrohr hindurchführt, das mit einer eingekitteten Quarzkapillare in dem erweiterten Teil des pipettenförmigen Verbrennungsrohres endigt. Ein das Abgangsrohr umschließender, an die Lampe angeschmolzener Stutzen ermöglicht einerseits die Verbindung mit dem kurzen Ende des pipettenförmigen Verbrennungsrohres durch ein Schlauchstück und andrerseits durch ein angeschmolzenes Zuleitungsrohr das Einleiten von Sauerstoff in das Verbrennungsrohr.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 35 (1922), 654.

Während also der Wasserstoff in die Lampe gelangt, wird der Sauerstoff mit Umgehung der Lampe direkt in das aus schwer schmelzbarem Glase hergestellte Verbrennungsrohr geleitet. Das längere Ende dieses Verbrennungsrohres kann durch ein Schlauchstück mit einer Vorlage verbunden werden, die zur Aufnahme und Bestimmung des gebildeten Wassers erforderlich ist (s. u.). Zum Erhitzen des Apparates dienen ein größerer, unter dem Bauch des Verbrennungsrohres befindlicher, und 8 kleinere Gasbrenner, von denen 3 nebst der Lampe in einem Luftbade und 5 unter dem mit gekörntem Natriumcarbonat zu beschickenden längeren Ansatz des Verbrennungsrohres angeordnet sind.

Das Natriumcarbonat wird bereitet, indem man reines, wasserfreies Salz in etwa 3 mm starker Schicht auf einer Glasplatte ausbreitet und gleichmäßig leicht befeuchtet. Es bilden sich nach kurzer Zeit harte Platten, die in 2 bis 3 mm große Körner zerkleinert werden. Beim Erhitzen verlieren die Körnchen wieder Wasser und bilden dann ein poröses, sehr aufnahmefähiges Absorptionsmittel.

Für die Ausführung der Analyse[1]) sind folgende Vorschriften genau zu beachten:

Die mit einer gewogenen Menge Benzaldehyd gefüllte Lampe nebst dem auf etwa 15 cm Länge mit gekörnter Soda beschickten Verbrennungsrohr werden in den Ofen gelegt und durch ein Schlauchstück verbunden. Die Lampe wird oben an die Wasserstoff- und unten an die Sauerstoffflasche (möglichst mit Reduzierventilen) angeschlossen, unter Zwischenschaltung von Waschflaschen zwecks Beobachtung der Geschwindigkeit der durchströmenden Gase. Eine Verwechslung der Anschlüsse kann zu heftiger Explosion führen.

Zur Entwässerung der Soda wird sodann ein lebhafter Sauerstoffstrom durch den Apparat geleitet und die Soda durch die darunter angeordneten 5 Brenner vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten im Sauerstoffstrom schließt man das Sauerstoffventil und läßt 3 Minuten lang Wasserstoff durch die Lampe streichen. Hierauf wird der Wasserstoffstrom abgestellt und durch 3 Minuten langes Durchleiten von Sauerstoff der Wasserstoff aus dem Verbrennungsrohr verdrängt (längeres Durchleiten ist zu vermeiden, da sonst Explosion möglich ist!). Nun werden sofort wieder die Brenner unter der Soda und die große Flamme unter dem Bauch des Verbrennungsrohres angezündet. Hierbei tritt fast augenblicklich Erglühen des Glases ein, worauf beim Anstellen des Wasserstoffstromes das Wasserstoffflämmchen an der Kapillare erscheint. Der große Brenner wird alsdann wieder geschlossen. Zwecks Verdampfung des Benzaldehyds werden jetzt die Brenner innerhalb des Luftbades zunächst mit ganz winzigen Flämmchen entzündet und bei einstweilen noch geöffnetem Deckel des Luftbades die Flammen nach und nach vergrößert.

Die Gaszufuhr wird dergestalt geregelt, daß eine bis knapp in die Mitte des Bauches ragende blendende Flamme entsteht. Rußbildung ist durch

---

[1]) Den dazu erforderlichen Apparat liefert die Firma E. Lasser, Griesheim a. Main, Taunusstraße.

genügende Sauerstoffzufuhr zu verhindern. Der Endpunkt der Verbrennung gibt sich durch Abnehmen der Leuchtkraft der Flamme und das Auftreten einzelner Flecke in der Lampe zu erkennen. Den Rest des Aldehyds läßt man im nunmehr geschlossenen Luftbad verdampfen und dann den Apparat nach Abstellen des Wasserstoffs und sämtlicher Brenner im Sauerstoffstrom erkalten.

Alsdann wird das Verbrennungsrohr herausgenommen und mit der Spitze nach unten über einem Becherglas festgeklammert. Durch Eingießen von wenig verdünnter Salpetersäure wird die Soda gelöst und mit wenig Wasser nachgespült, so daß die Flüssigkeitsmenge etwa 50 ccm ausmacht. Das etwa vorhandene Chlor wird mit $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung nach Volhard titriert.

Da nun aber auf Grund vieler Versuche festgestellt wurde, daß Wasserstoff in Stahlflaschen stets Spuren Chlor (0,003 g im Kubikmeter) enthält, macht sich eine entsprechende Korrektur erforderlich, die eine gewisse Fehlerquelle mit sich bringt. Zur Ermittlung dieses Chlorwertes des Wasserstoffs dient, weil die Chlormenge dem bei der Verbrennung aus dem Wasserstoff gebildeten Wasser proportional ist, die Bestimmung des Wassers in der anfangs erwähnten Vorlage, doch ist von der ermittelten Wassermenge das aus dem Wasserstoff des Benzaldehyds gebildete Wasser in Abzug zu bringen.

Der Vorteil der Methode von Voigt gegenüber dem Verfahren von Rübke liegt in einer Zeitersparnis, denn eine Bestimmung, bei der bei nicht zu geringem Chlorgehalt 10 bis 12 g Benzaldehyd verbrannt werden, nimmt nebst allen Vorarbeiten und der Titration nur 3 bis $3^1/_2$ Stunden in Anspruch. Dafür erfordert aber die Methode von Voigt bei einer verhältnismäßig kostspieligen Apparatur einen nicht unbedeutenden Verbrauch an Wasserstoff, Sauerstoff und Gas, wobei noch zu bemerken ist, daß bei Außerachtlassung gewisser Vorsichtsmaßregeln unangenehme Explosionen stattfinden können.

Aus diesen Gründen wird für die Verwendung in Untersuchungslaboratorien dem Rübkeschen Verfahren der Vorzug zu geben sein, weil hier die Zeitdauer der Bestimmung gegenüber der Kostspieligkeit eine untergeordnete Rolle spielt, zumal während der stundenlangen Verbrennung nur eine gelegentliche Beobachtung des Apparates erforderlich ist.

Der Nachweis einiger häufig vorkommender Verfälschungsmittel.

Terpentinöl. Das früher am meisten angewandte Verfälschungsmittel, das Terpentinöl, wird jetzt zur Verfälschung weit weniger häufig benutzt. Bisweilen kann es schon durch seinen charakteristischen Geruch erkannt werden, vornehmlich bei Ölen, die kein Pinen, das ja den Hauptbestandteil des Terpentinöls bildet, enthalten. Im allgemeinen bewirkt seine Gegenwart Veränderungen des spezifischen Gewichts, der Löslichkeit, der Siedetemperatur und des optischen Drehungsvermögens. Hierbei ist zu beachten, daß es sowohl rechts- wie linksdrehende Terpentinöle gibt. Statt Terpentinöl dient oft auch leichtes Campheröl (s. dieses) als Verfälschungsmittel.

Der strikte Nachweis von Terpentinöl oder leichtem Campheröl (das ja auch zum Teil aus Pinen besteht)[1]) in Ölen, die im reinen Zustande kein Pinen enthalten, wird durch die Isolierung und Kennzeichnung des Pinens geführt. Man fraktioniert die um 160° siedenden Bestandteile heraus und stellt nach dem auf Seite 349 beschriebenen Verfahren das Pinennitrosochlorid sowie das Pinennitrolbenzylamin oder Pinennitrolpiperidin dar. Bei stark drehenden Fraktionen weist man das Pinen besser durch Oxydation zu Pinonsäure nach (Seite 352), da die Ausbeute an Nitrosochlorid um so geringer ist, je stärker das Pinen dreht.

Enthält ein Öl schon an und für sich Pinen, so ist ein Terpentinölzusatz durch den Vergleich der physikalischen Eigenschaften der niedrigst siedenden Fraktion des verfälschten mit dem entsprechenden Anteil eines reinen Öls zu erkennen.

[1]) Das Nichtauffinden von Pinen ist natürlich kein Beweis für das Fehlen von leichtem Campheröl, da bei diesem auch pinenfreie oder -arme Fraktionen vorhanden sein können.

Cedernholz-, Copaiva- und Gurjunbalsamöl. Diese drei Öle dienen wegen ihrer Billigkeit und ihres schwachen Geruchs öfter zur Verfälschung anderer Öle. Sie lassen sich aber durch ihre von vielen ätherischen Ölen stark abweichenden physikalischen Eigenschaften, nämlich die Schwerlöslichkeit in 70 bis 90 %igem oder noch stärkerem Alkohol, das hohe spez. Gewicht (über 0,900), die oberhalb 250° liegende Siedetemperatur und endlich durch ihr Drehungsvermögen in den meisten Fällen ohne Schwierigkeit erkennen.

Alle drei Öle drehen mehr oder weniger stark nach links. Bei Copaivabalsamöl liegt der Drehungswinkel α_D zwischen — 7 und — 35°[1]), bei Cedernholzöl zwischen — 25 und — 44° und bei Gurjunbalsamöl zwischen — 35 und — 130° (!).

Auf chemischem Wege lassen sich bis jetzt nur Cedernholz- und Copaivabalsamöl nachweisen. Zu diesem Zwecke wird das Öl der fraktionierten Destillation unterworfen und die um 260° siedende Fraktion genauer untersucht. Das im Cedernöl enthaltene Cedren läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder mit Ozon in die Cedrenketosäure (Sdp. 200 bis 220° (10 mm) überführen, die dann bei weiterer Oxydation entweder mit alkalischer Bromlösung oder mit Salpetersäure die feste Cedrendicarbonsäure vom Smp. 182,5° liefert[2]).

Das im Copaivabalsamöl enthaltene Caryophyllen kann als Caryophyllenhydrat, Smp. 94 bis 96° (s. S. 385) charakterisiert werden.

Für den Nachweis von Gurjunbalsamöl ist die Beobachtung von Deussen und Philipp[3]) verwertbar, wonach die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung entstehenden indifferenten Anteile eine bei 12 mm zwischen 170 und 180° siedende Fraktion enthalten, die ein bei 234° schmelzendes Semicarbazon, $C_{16}H_{27}N_3O$, gibt[4]).

---

[1]) Afrikanische Copaivabalsamöle, deren Gegenwart durch den Nachweis von Cadinen (s. Seite 378) erkannt werden kann, sind rechtsdrehend; nach den bisherigen Beobachtungen liegen die Werte zwischen + 16° 50′ und + 22° 26′. Auch sollen rechtsdrehende Gurjunbalsamöle vorkommen.

[2]) Semmler u. Risse, Berl. Berichte **45** (1912), 355.

[3]) Liebigs Annalen **369** (1909), 56.

[4]) Auf diese Weise wurde von Schimmel in einem Fall der Nachweis einer Verfälschung von Rosenöl mit Gurjunbalsamöl geführt. Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 104.

Alkohol. Der Zusatz von Alkohol zu einem ätherischen Öle hat immer die Erniedrigung des spezifischen Gewichts zur Folge. In Wasser fallende Tropfen eines spiritushaltigen Öles bleiben nicht klar und durchsichtig, wie dies bei reinen Ölen der Fall ist, sondern werden undurchsichtig und milchig getrübt.

Zur vorläufigen Prüfung auf Alkohol kann man die Fuchsin- und die Tanninprobe anwenden.

Zur Fuchsinprobe werden 5 ccm Öl im Wasserbade einige Zeit in einem Reagensglas erwärmt, das lose mit einem Wattepfropfen verschlossen ist, an dessen Unterseite sich ein Körnchen Fuchsin befindet. Bei Gegenwart von Alkohol wirken die entweichenden Dämpfe lösend auf das Fuchsin ein und die Watte färbt sich an der Fuchsinstelle rot. Man muß aber beim Erwärmen vorsichtig sein, da auch Öldämpfe das Fuchsin lösen und die Watte rot färben.

Zur Ausführung der Tanninprobe bringt man eine Kleinigkeit Tannin in ein trockenes Reagensglas, fügt 10 bis 15 Tropfen des zu prüfenden Öls hinzu, schüttelt durch und stellt einige Zeit beiseite. Bei Abwesenheit von Spiritus bleibt das Tannin vollkommen pulverig, während es am Boden des Reagensglases mehr oder weniger stark anhaftet, wenn Spiritus zugegen ist. Ein Gehalt von 5 % Spiritus zeigt sich auf diese Weise schon deutlich an, der Geübte wird sogar noch geringere Mengen zu erkennen vermögen. Bei höherem Spiritusgehalt kommt es schließlich zur Lösung des Tannins, und zwar bei dem einen Öl eher als beim andern.

Zum direkten Nachweis des Alkohols erhitzt man das verdächtige Öl bis zum beginnenden Sieden[1]), fängt die zuerst übergegangenen Tropfen in einem Reagensglase auf und filtriert, um mitgerissene Öltröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser benetztes Filter. Das Filtrat macht man mit verdünnter Kalilauge stark alkalisch und versetzt es, nach dem Erwärmen auf 50 bis 60°, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium bis zur bleibenden Gelbfärbung. Bei Gegenwart von Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit auf dem Boden der Flüssigkeit Kriställchen von Jodoform ab. Zu beachten ist hierbei, daß auch andere

---

[1]) Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird nicht aller Spiritus ausgetrieben.

Körper, wie Aldehyde, Aceton und Essigester unter den angegebenen Bedingungen Jodoform geben.

Größere Mengen von Alkohol lassen sich aus ätherischen Ölen mit Wasser ausschütteln, aus dem der Alkohol wieder durch Destillation ausgetrieben und durch die Jodoformreaktion nachgewiesen werden kann. Nimmt man die Ausschüttlung in einem graduierten Zylinder vor, so entspricht die Zunahme der Wasserschicht ungefähr der Menge des Alkohols.

Statt Wasser verwendet man besser Kochsalzlösung oder, nach Hager, Glycerin, weil bei diesen die beiden Schichten sich besser trennen und eine genauere Ablesung möglich ist.

Die Größe des Alkoholgehalts kann man auch annähernd berechnen, wenn man das spezifische Gewicht des Öls vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser bestimmt. Bezeichnet

d das spezifische Gewicht des Öls (bei 15°),
D das spezifische Gewicht des mit Wasser ausgeschüttelten Öls und
s das spezifische Gewicht des Alkohols[1]),

so ergibt sich der Spiritusgehalt des Öls in Prozenten aus der Formel:

$$\frac{(D - d) \cdot 100}{D - s}.$$

Wie bereits auf S. 764 erwähnt wurde, läßt sich der Alkoholgehalt eines Öls, das selbst keine Methylzahl gibt, durch die Zeiselsche Methoxylbestimmungsmethode quantitativ bestimmen.

Fettes Öl. Mit fettem Öl oder mit Paraffinöl versetzte ätherische Öle hinterlassen beim Verdunsten auf Papier einen dauernden Fettfleck. Bei hochsiedenden und schwerflüchtigen ätherischen Ölen bleiben jedoch manchmal ähnliche Rückstände, die zu Täuschungen Veranlassung geben können. Fettes Öl und Paraffinöl sind unlöslich in 90%igem Alkohol[2]). Zur Trennung beider von ätherischem Öl destilliert man dieses mit Wasserdampf ab oder entfernt es durch Verdunsten in einem

---

[1]) Die spezifischen Gewichte der verschiedenen Spiritusstärken sind auf S. 714 angegeben.

[2]) Nur Rizinusöl löst sich in 90%igem Alkohol, ist aber unlöslich in 70%igem sowie in Petroläther. Erwähnt sei auch, daß Rizinusöl schwach aktiv ist, α_D etwa +5°.

offenen Schälchen auf dem Wasserbade, wobei zu berücksichtigen ist, daß manche ätherische Öle, wie Bergamott-, Citronen-, Pomeranzen-, Anis- und Sternanisöl, auch wenn sie nicht verfälscht sind, einen Rückstand von mehreren Prozenten hinterlassen; dasselbe ist bei verharzten Ölen der Fall.

Da die fetten Öle zwischen 180 und 200 liegende Verseifungszahlen geben, so kann die Menge des Fettzusatzes entweder im Öle selbst oder im Destillationsrückstande durch Verseifen annähernd quantitativ bestimmt werden. Zur quantitativen Bestimmung eines Fett- oder Paraffinölzusatzes ist auch die Destillation mit Wasserdampf geeignet. Die Verseifungszahl des Rückstandes gibt dann weitere Auskunft darüber, ob das eine oder andere Verfälschungsmittel vorliegt.

Qualitativ weist man im Rückstande das Fett durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Reagensglase nach. Stechende Dämpfe von Acrolein zeigen seine Gegenwart an. Beim Entzünden des Rückstandes auf einem Platinblech wird der charakteristische Geruch von angebranntem Fett wahrnehmbar.

Mit Kokosfett verfälschte Öle erstarren ganz oder teilweise im Kältegemisch. Kokosfett ist im Canangaöl, Citronellöl und Palmarosaöl angetroffen und auf diese Weise ermittelt worden.

Mineralöl, Petroleum. Mineralöl, Paraffinöl, Kerosen, Petroleum und Petroleumfraktionen sind in Alkohol unlöslich und deshalb in ätherischen Ölen ohne Schwierigkeit nachzuweisen; außerdem sind sie meist durch ihr niedriges spezifisches Gewicht zu erkennen. Mit Mineralöl versetztes Palmarosaöl löst sich nur zum Teil in 70 %igem Alkohol. Behandelt man den unlöslichen Rückstand mit 90 %igem Alkohol, so bleibt ein Öl zurück, das sich zwar anfangs mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure bräunt, in der Hauptsache aber gegen diese Säuren, ebenso wie gegen Alkalien, beständig ist und beim Verseifen mit alkoholischem Kali keine Verseifungszahl gibt.

Der Siedepunkt der Mineralöle ist verschieden. Die Kohlenwasserstoffe des Brennpetroleums sieden ziemlich gleich mit den Terpenen. Niedriger siedende Fraktionen werden zuweilen zur Verfälschung des Terpentinöls benutzt. Höher, etwa um 250° siedendes Mineralöl ist im Citronellöl und im Gingergrasöl aufgefunden worden. Die Petroleumfraktionen von niedrigem Siedepunkt

sind mit Wasserdampf leicht flüchtig, die höheren jedoch nicht oder nur sehr wenig.

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Mineralöl besteht darin, daß man das nach dem Wegoxydieren des ätherischen Öls mit rauchender Salpetersäure Übrigbleibende wiegt, wie es bei Terpentinöl beschrieben ist. Nach Herzfeld[1]) eignet sich zum Abscheiden des Mineralöls konzentrierte Schwefelsäure besser als Salpetersäure, doch sind hierüber die Meinungen der einzelnen Autoren sehr geteilt. (Näheres hierüber siehe im zweiten Bande bei Terpentinöl.) Zu bemerken ist, daß einige ätherische Öle, wie Rosenöl, Kamillenöl, Neroliöl und andere, größere oder kleinere Mengen von Paraffinen als natürliche Bestandteile enthalten.

Chloroform. Diese Verbindung, die früher einige Male in ätherischen Ölen (z. B. im Cognacöl) aufgefunden worden ist, läßt sich durch Destillation auf dem Wasserbade isolieren und durch die Isonitrilreaktion nachweisen. Diese besteht darin, daß man eine kleine Menge des verdächtigen Destillats mit einigen Tropfen Anilin und alkoholischer Ätznatronlösung zusammenbringt und gelinde erwärmt. Bei Gegenwart von Chloroform entstehen die äußerst widerwärtig und betäubend riechenden Dämpfe des Benzoisonitrils.

Zusätze zur Erhöhung des Estergehalts. Die Bewertung mancher Öle, wie z. B. Bergamottöl und Lavendelöl, nach ihrem Estergehalt hat verschiedentlich dazu geführt, solchen Ölen zur scheinbaren Erhöhung des Estergehalts andere, billigere Ester oder auch organische Säuren zuzusetzen. Beobachtet wurden von derartigen Zusätzen bisher Benzoesäure, Salicylsäure, Salicylsäuremethylester, Ölsäure, Diäthyloxalat, Diäthylsuccinat, Triäthylcitrat, Glycerinmono-, -di- und triacetat, Äthyltartrat, Dimethyl- und Diäthylphthalat, Benzylbenzoat und Terpinylacetat.

Die Säuren geben sich durch die Erhöhung der Säurezahl, die bei den meisten Ölen sehr niedrig ist, zu erkennen. Aus diesem Grunde wurde auch schon S. 719 darauf hingewiesen, daß es zweckmäßig ist, Säure und Esterzahl der Öle getrennt zu

---

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 9 (1903), 454; Chem. Zentralbl. 1904, I. 548.

bestimmen. Abscheiden lassen sich die Säuren dadurch, daß man das betreffende Öl mit verdünnter Sodalösung ausschüttelt, diese vom Öl trennt und dann mit einer Mineralsäure zersetzt.

Die als Fälschungsmittel in Betracht kommenden Ester sind in zwei Gruppen zu scheiden:

Ester mit leicht flüchtigen Säuren (Terpinylacetat und Glycerinacetate) und Ester mit schwer flüchtigen Säuren (Bernsteinsäure-, Oxalsäure-, Weinsäure-, Citronensäure-, Zimtsäure- und Phthalsäureester).

Bevor man an den Nachweis der einzelnen Ester herangeht, empfiehlt es sich, zur schnellen Orientierung eine von Bennett und Garratt[1]) angegebene qualitative Prüfung auszuführen, die sich darauf stützt, daß die Kalisalze gewisser organischer Säuren in absolutem Alkohol unlöslich sind. Man verfährt folgendermaßen: 1 ccm des zu prüfenden Öls wird in einem Reagensglas mit 3 ccm einer etwa 10 %igen Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol versetzt, die Mischung einige Minuten in ein Wasserbad gestellt und dann der Abkühlung überlassen. Zeigt sich innerhalb einer Stunde keine Abscheidung, so ist anzunehmen, daß das Öl nicht mit Estern der Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Zimtsäure und Oxalsäure verfälscht ist. Die genannten Autoren haben die Methode mit den Äthylestern der angeführten Säuren ausprobiert, indem sie diese in Mengen von 2,5 und 1 % zu Bergamottöl und Lavendelöl hinzufügten. Sie fanden, daß Phthalsäure besonders empfindlich reagiert, denn schon bei Gegenwart von 1 % Äthylphthalat trat fast sofort eine kristallinische Fällung ein. 2,5 % Äthylcinnamat gaben ebenfalls schnell eine Fällung, bei 1 % zeigten sich nach einiger Zeit Kristalle. Bei 2,5 % Äthylsuccinat bildete sich eine gelatinöse Masse, während bei 1 % eine kristallinische Fällung entstand. Citronen- und Weinsäureester gaben Trübungen, die beim Stehen zu kristallinischen Abscheidungen führten. Am wenigsten empfindlich zeigte sich Benzoesäureester, bei 2,5 % trat die Fällung erst nach einiger Zeit ein.

Diese Prüfungsweise, die sich in der Praxis gut bewährt hat, kann bei Gegenwart von Benzoesäure- oder Zimtsäure-

---

[1]) Perfum. Record 14 (1923), 359.

estern von ausschlaggebender Bedeutung sein, da diese Säuren mit Wasserdampf flüchtig und in Wasser immerhin so weit löslich sind, daß sie bei der Bestimmung der S. Z. II (siehe S. 797) der Beobachtung entgehen können.

Ist nun die Vorprüfung ohne Ergebnis geblieben und besteht der Verdacht auf zugesetzte künstliche Ester weiter, so untersucht man auf Terpinylacetat und auf Glycerinacetat.

NACHWEIS VON TERPINYLACETAT. In einer Reihe von Versuchen ist durch Schimmel & Co.[1]) festgestellt worden, daß bei reinem Linalylacetat die Verseifung mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge schon nach 1/4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad fast vollständig beendigt ist, während reines Terpinylacetat in dieser Zeit nur teilweise verseift wird, so daß die Esterzahl bei längerer Verseifungsdauer bedeutend zunimmt:

In folgender Tabelle sind diese Versuche zusammengestellt:

Dauer der Verseifung:		5 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	1 Std.	2 Std.
Linalylacetat	E. Z.	191,5	217,5	**223,2**	223,7	**223,1**	224,7
Terpinylacetat	„	108,2	166,8	**209,7**	233,4	**245,8**	262,7
Bergamottöl	„	80,3	94,5	**97,3**	97,5	**97,8**	98,5
„ + 5 % Terpinylacetat	„	82,5	94,8	**101,2**	102,1	**104,7**	107,2
„ + 10 % „	„	79,9	96,4	**102,8**	105,2	**108,3**	112,5
„ + 25 % „	„	78,8	100,6	**108,1**	116,4	**119,0**	126,8

Größer werden die Unterschiede noch, wenn man bei der kurzen Verseifungsdauer in verdünnter Lösung und bei der längeren Verseifungsdauer mit einem großen Überschuß von Alkali arbeitet. Nach zahlreichen Versuchen haben Schimmel & Co.[2]) für diese fraktionierte Verseifung nachstehende Vorschrift aufgestellt:

In vier getrennten Versuchen wird das im Verseifungskölbchen genau gewogene Öl (zweckentsprechend je 1,5 g) mit etwa 5 ccm Alkohol und einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung (1 : 100) vermischt und durch Titration mit Halbnormal-Kalilauge zunächst die Säurezahl bestimmt. Sodann wird der Inhalt zweier Kölbchen in bekannter Weise nach Zugabe von 10 ccm Halb-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 42.

[2]) Ebenda Oktober 1911, 115.

normal-Kalilauge je eine Stunde lang auf dem Wasserbad verseift. Der Inhalt des dritten Kölbchens wird mit 20 ccm Lauge zwei Stunden lang gekocht und der des vierten Kölbchens mit 25 ccm neutralen und esterfreien 96 %igen Alkohols verdünnt und mit 10 ccm Lauge eine Stunde lang verseift. Bei hochprozentigen Ölen sowie bei künstlichen Estern nimmt man entweder nur 1 g Substanz oder 30 und 20 ccm Lauge. Nach beendigtem Sieden wird durch Einstellen in kaltes Wasser schnell abgekühlt und dann sofort titriert.

Bei reinen Bergamott- und Lavendelölen betrug die Differenz der Esterzahlen des zweistündigen und des „verdünnten" einstündigen Versuches bis 3, höchstens 5, während die für die beiden normalen Verseifungen ermittelten Esterzahlen etwa in der Mitte lagen. Setzt man dem Öl Terpinylacetat zu, so wird die Differenz größer, und zwar erhöht sich entsprechend dem Gehalt an Terpinylacetat die Esterzahl der zweistündigen Verseifung, während die des mit Alkohol verdünnten Öls nur wenig ansteigt. Die Esterzahl der beiden normalen Verseifungen hält ungefähr die Mitte. In folgender Tabelle stellen wir die Werte zusammen, die wir für ein reines Bergamottöl und das gleiche Öl nach Zusatz der angegebenen Mengen Terpinylacetat ermittelt haben:

Halbnormal-Kalilauge:	10 ccm	20 ccm	10 ccm + 25 ccm Alk.	Differenz der Spalten 2 und 3
Verseifungsdauer:	1 Stunde	2 Stunden	1 Stunde	
Bergamottöl, rein	99,7	100,5	97,4	3,1
+ 2 % Terpinylacetat	102,1	104,5	98,1	6,4
+ 4 % „	103,3	108,1	98,1	10,0
+ 6 % „	105,7	112,2	98,6	13,6
+ 8 % „	107,0	114,4	98,4	16,0
+ 10 % „	108,6	118,1	99,1	19,0
+ 15 % „	113,4	126,7	101,0	25,7
+ 20 % „	118,0	135,6	101,3	34,3

Ein Zusatz von 10 % Terpinylacetat gibt somit eine Differenz der Esterzahlen von 19 (bei einfacher halb- und einstündiger Verseifung 5,5; vgl. die Tabelle auf S. 794) und ein Zusatz von nur 2 % einen Unterschied von 6,4, so daß auch derartig geringe Verfälschungen auf diese Weise noch nachweisbar sein dürften.

NACHWEIS VON GLYCERINACETAT. Der Nachweis von Glycerinacetaten, auf deren Verwendung als Fälschungsmittel zuerst P. Jeancard und C. Satie[1]) und später Heine & Co.[2]) aufmerksam gemacht haben, beruht auf der verhältnismäßig leichten Löslichkeit dieser Ester in Wasser. Wird ein mit diesen Estern verfälschtes Öl in geeigneter Weise mit reinem oder noch besser etwas alkoholhaltigem Wasser geschüttelt, so geht ein gewisser Prozentsatz des darin enthaltenen Glycerinacetats in Lösung. Durch nachfolgende Verseifung dieser wäßrigen Lösung mit Kalilauge kann dann aus dem Alkaliverbrauch die Menge des zugesetzten Esters annähernd berechnet werden.

Zur Ausführung der Bestimmung werden nach Schimmel & Co.[3]) in einem Scheidetrichter 10 ccm Öl mit 20 ccm 5 %igen Alkohols kräftig geschüttelt. Nach erfolgter Klärung der Schichten werden 10 ccm des möglichst klaren Filtrats nach der Neutralisation mit Kalilauge mit 5 ccm Halbnormal-Kalilauge 1 Stunde auf dem Wasserbade verseift. Bei reinem Bergamottöl wurden zur Verseifung dieser 10 ccm

0,08 ccm Halbnormal-Kalilauge		= 2,2 mg KOH verbr.	
Nach Zusatz von 1 % Glycerintriacetat wurden	0,58 ccm	= 16,2 „ „ „	
„ „ „ 2½ % „ „	1,43 „	= 40,0 „ „ „	
„ „ „ 5 % „ „	2,79 „	= 78,0 „ „ „	

1 g Glycerinmonoacetat	=	1,46 g Linalylacetat
1 „ „ diacetat	=	2,23 „ „
1 „ „ triacetat	=	2,70 „ „

Ein Zusatz von 1 % Glycerintriacetat erhöht demnach den Kali-Verbrauch um etwa 15 mg. Genau so liegen die Verhältnisse auch bei andern Ölen.

Einen weiteren Weg zum quantitativen Nachweis von Glycerinester in Bergamott- und Lavendelölen haben Hall und Harvey[4]) mitgeteilt, der auf der direkten Abscheidung und Bestimmung des Glycerins beruht. Sie verfahren folgendermaßen:

Eine bestimmte Menge (wenn möglich nicht weniger als 10 g) Öl wird mit 50 ccm Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,830 gemischt und mit Halbnormal-Kalilauge verseift. Nach 1 stündigem Digerieren auf dem Wasserbade

---

[1]) Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 155.
[2]) Seifensieder Ztg. 37 (1910), 750.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 43 und April 1911, 101.
[4]) Journ. Soc. chem. Industry 32 (1913), 61.

wird die Lösung mit Halbnormal-Salzsäure neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwa 20 ccm Wasser versetzt und dann zur Entfernung der öligen Anteile mit methylalkoholhaltigem Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird nochmals mit 10 ccm Wasser ausgeschüttelt, dieses mit dem wäßrigen Extrakt vereinigt und das Ganze zur Sirupdicke eingedampft. War das ursprüngliche Öl mit Glycerinester verfälscht, so enthält der verbleibende Rückstand das zugehörige Glycerin, dessen Menge durch Acetylieren bestimmt wird. Zu diesem Zwecke versetzt man den Rückstand mit 3 g geschmolzenem Natriumacetat und 8 ccm Essigsäureanhydrid und erhitzt 1 Stunde am Rückflußkühler. Darauf kühlt man ab, setzt dann 50 ccm kochendes Wasser hinzu, bringt auf eine Temperatur von 80°, kühlt wieder ab und filtriert schließlich das Ganze durch Nachwaschen mit Wasser quantitativ in ein andres Gefäß. Nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung wird die überschüssige Essigsäure mit einer 5 bis 6 %igen Natronlauge lege artis neutralisiert und die Mischung hierauf mit Halbnormal-Natronlauge verseift, wobei man sie 15 Minuten lang gelinde am Rückflußkühler kocht. Nach dem Erkalten wird der Überschuß an Lauge mit Halbnormal-Salzsäure zurücktitriert und aus dem Alkaliverbrauch die Menge des Glycerins oder Glycerinacetats berechnet (1 ccm Halbnormal-Natronlauge entspricht 0,01535 g Glycerin und 0,03641 g Glycerinacetat). Es ist ratsam, nebenbei einen blinden Versuch zu machen, für den man von der Halbnormal-Lauge 5 ccm verwendet. Hall und Harvey haben die Methode an Bergamott- und Lavendelölen, die sie mit 2 und 5 % Glycerinacetat versetzt hatten, ausprobiert und sind dabei zu sehr guten Resultaten gekommen.

NACHWEIS VON ESTERN, DEREN SÄUREN MIT WASSERDAMPF SCHWER FLÜCHTIG SIND. BESTIMMUNG DER SÄUREZAHL II. Die hierfür von Schimmel & Co.[1]) ausgearbeitete Untersuchungsmethode beruht auf der nur ganz geringen Flüchtigkeit der in diesen Estern enthaltenen Säuren mit Wasserdämpfen. Untersuchungen an reinem Bergamottöl haben ergeben, daß fast die gesamte durch die Verseifung an das Kaliumhydroxyd gebundene Säure nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Schwefelsäure mit Hilfe von Wasserdampf abdestilliert werden kann. Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird demnach bei reinen Bergamottölen nur wenig mehr Kalilauge verbraucht als zur Neutralisation der abdestillierten Säuren erforderlich ist. Zur Ausführung der Bestimmung wird von 1,50 g Öl die Säurezahl und Esterzahl ermittelt[2]) und sodann der Inhalt des Verseifungs-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 43.

[2]) Der vor dem Zurücktitrieren des überschüssigen Alkalis sonst übliche Wasserzusatz unterbleibt hier am besten, da er das Eindampfen der Flüssigkeit unnötig verzögern würde.

kölbchens nach Zusatz einiger Tropfen Halbnormal-Kalilauge zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in etwa 5 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Durch einen in dem mit Steigrohr versehenen Kolben *a* (Fig. 78) entwickelten kräftigen Dampfstrom werden in die Vorlage *c* 250 ccm in der Weise abdestilliert, daß der Inhalt des an den

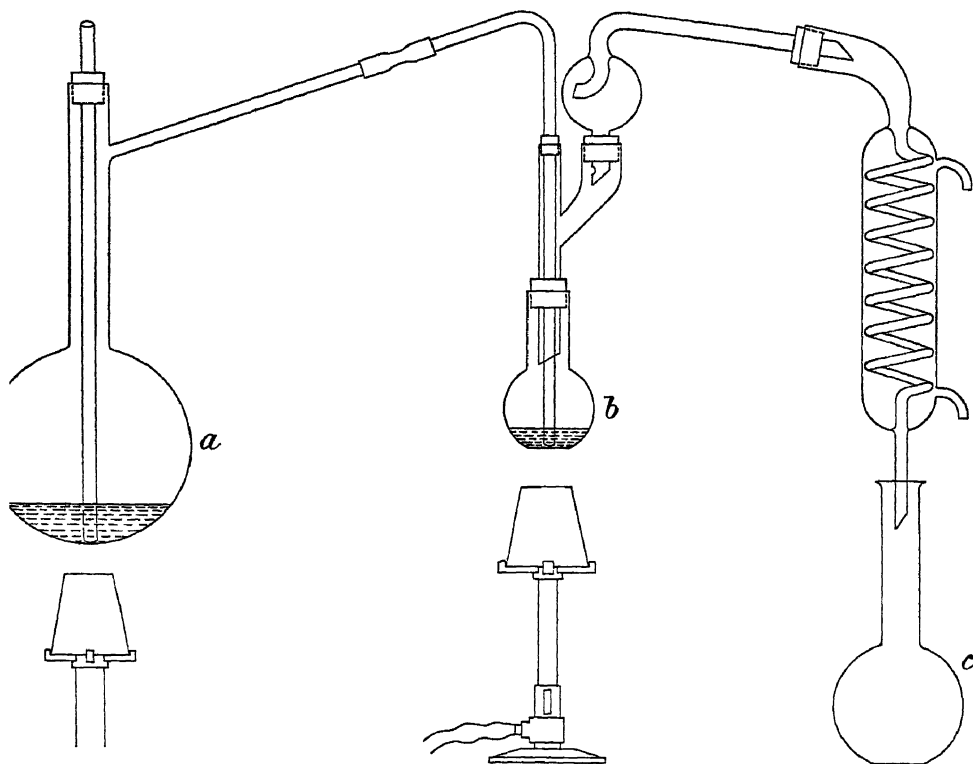



Fig. 78.

Destillationsaufsatz angesetzten Verseifungskölbchens *b* mit einer kleinen Flamme auf etwa 10 ccm gehalten wird. Weiterhin werden in gleicher Weise nochmals 100 ccm übergetrieben. Das Destillat wird nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Halbnormal-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. Die ersten 250 ccm enthalten praktisch sämtliche flüchtige Säure, da die folgenden 100 ccm gewöhnlich nur noch 1 bis 2 Tropfen Lauge verbrauchen. Aus der zur Neutralisation des Gesamtdestillats erforderlichen Menge Kalilauge wird „die Säurezahl II"

für die angewandte Gewichtsmenge Bergamottöl berechnet. Die Differenz zwischen der Verseifungszahl verschiedener untersuchter reiner Öle und der auf diese Weise bestimmten Säurezahl II schwankte laut nachstehender Zusammensetzung (Nr. 1 bis 8) von 5 bis 10[1], so daß Öle mit einer größeren Differenz als verdächtig oder verfälscht bezeichnet werden müssen.

Bei Lavendelöl und Petitgrainöl beträgt die Differenz höchstens 5.

		S. Z.	E. Z. des Öls	V. Z.	S. Z. II des Öls	Diff.
Nr. 1	Bergamottöl	1,6	88,7	90,3	84,3	6,0
„ 2	„	1,6	90,2	91,8	86,6	5,2
„ 3	„	2,0	101,1	103,1	97,0	6,1
„ 4	„	2,3	112,3	114,6	107,7	6,9
„ 5	„	2,4	100,0	102,4	95,7	6,7
„ 6	„	2,3	96,1	98,4	91,8	6,6
„ 7	„	2,1	98,3	100,4	95,1	5,3
„ 8	„	2,0	98,2	100,2	90,8	9,4
„ 9	Bernsteinsäurediäthylester	—	—	638,4	7,3	631,1
„ 10	Citronensäuretriäthylester	0,8	602,6	603,4	7,0	596,4
„ 11	Oxalsäurediäthylester	—	—	753,0	7,2	745,8
	Bergamottöl nach Zusatz von:					
„ 12	1 % Bernsteinsäurediäthylester	2,1	103,5	105,6	94,1	11,5
„ 13	2 % „	2,1	109,9	112,0	93,1	18,9
„ 14	3 % „	2,1	116,2	118,3	92,8	25,5
„ 15	4 % „	2,1	121,7	123,8	91,8	32,0
„ 16	5 % „	2,1	127,6	129,7	91,5	38,2
„ 17	1 % Citronensäuretriäthylester	2,1	103,4	105,5	94,1	11,4
„ 18	2 % „	2,1	109,1	111,2	92,8	18,4
„ 19	1 % Oxalsäurediäthylester	—	—	106,6	94,7	11,9
„ 20	2 % „	—	—	113,3	92,5	20,8
„ 21	2 % Glycerintriacetat	2,1	111,2	113,3	108,7	4,6
„ 22	4 % Terpinylacetat	2,4	103,2	105,6	100,0	5,6

Bei den reinen Estern (Nr. 9 bis 11) beträgt der Unterschied zwischen beiden Werten 596,4 bis 745,8. Ein Zusatz dieser Ester zu Bergamottöl muß demnach die Differenz beider Zahlen des verfälschten Öls entsprechend vergrößern (Nr. 12 bis 20 der Tabelle).

Eine Fälschung mit Glycerintriacetat oder Terpinylacetat ist, wie Nr. 21 und 22 zeigen, durch Destillation der Säuren nicht nachweisbar, da bei diesen die Säure flüchtig ist, und daher die Differenz innerhalb der für reine Öle bestimmten Grenzen liegt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 150.

Reclaire[1]) hat vorgeschlagen, die Untersuchung dadurch zu beschleunigen, daß man nach erfolgter Esterbestimmung die Verseifungslauge nicht erst eindampft, sondern sie sofort ansäuert und die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf übertreibt. Zum Ansäuern benutzt er nicht verdünnte Schwefelsäure, sondern Phosphorsäure. Er folgt hiermit einem Vorschlag von Umney[2]), der Schwefelsäure deswegen vermieden wissen will, weil sie durch gewisse Ölbestandteile reduziert werden könnte, was dann zu falschen Resultaten führen würde. Umney verwendet eine etwa 3%ige Phosphorsäure und nimmt hiervon 10 ccm auf ungefähr 2 g Öl. Reclaire hat das Verfahren an mehreren Ölen, die mit kleinen Mengen Dimethylphthalat, Diäthyltartrat, Diäthylsuccinat und Triäthylcitrat versetzt waren, ausprobiert und gefunden, daß es genügend genaue Resultate gibt, und daß man daher nicht nötig hat, die Verseifungslauge vorher einzudampfen.

Wenn aber[3]) wie z. B. bei Laurinsäure, eine mit Wasserdampf zwar langsam aber immerhin vollständig flüchtige Säure vorliegt, so kann diese bei dem abgekürzten Verfahren doch leicht übersehen werden, da sie sich eventuell in dem gleichzeitig übergehenden Öl löst und dadurch der Beobachtung entgeht. Säuren von der Art der Laurinsäure geben sich nämlich dadurch zu erkennen, daß sie in Form von Öltropfen oder auch als feste Partikelchen auf dem Destillat schwimmen. Auf diese Weise ist man wiederholt Verfälschungen mit Laurinsäureester auf die Spur gekommen.

Will man aber das Eindampfen vermeiden, so sollte man die Verseifungslauge vor dem Ansäuern wenigstens mit Wasserdampf behandeln, um Öl und Spiritus daraus zu entfernen.

Bei Befolgung der ursprünglichen Vorschrift (Eindampfen) oder bei vorheriger Behandlung der Verseifungslauge mit Wasserdampf ist es gleichgültig, ob man zum Ansäuern verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure benutzt. Verfährt man dagegen nach den Angaben von Reclaire, so darf Schwefelsäure nicht Verwendung finden, da sie eine geringe Esterifizierung der

---

[1]) Perfum. Record 14 (1923), 293.
[2]) Ebenda 5 (1914), 117.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. 1924, 124.

flüchtigen Säure mit dem vorhandenen Alkohol herbeiführt. Dies ergibt sich daraus, daß auch bei unverfälschten Ölen mit vollkommen flüchtigen Säuren die Säurezahl II gegenüber der Verseifungszahl viel zu niedrig ausfällt (Schimmel & Co. haben eine Differenz bis zu 13,3 statt 2,1 beobachtet!), während sie bei Benutzung von Phosphorsäure zum Ansäuern die normale Höhe erreichte.

Spezieller Nachweis von Citronensäureester. Wird ein zu hoher Abdampfrückstand gefunden, so kann außer fettem Öl auch Citronensäuretriäthylester (Triäthylcitrat)[1] in Frage kommen, ein Verfälschungsmittel, das deshalb besonders gefährlich ist, weil schon ein geringfügiger Zusatz den scheinbaren Estergehalt des Öls nicht unbeträchtlich erhöht.

Ist nun ein Öl, z. B. Bergamottöl, wegen der Höhe seines Verdampfungsrückstandes verdächtig, so bestimmt man von diesem die Verseifungszahl. Hierbei wird auf eine etwaige, nach einiger Zeit wieder eintretende Rötung der Flüssigkeit, die die Folge nachträglicher Abgabe von Alkali aus dem zu Bergaptensäure aufgespaltenen Bergapten ist, beim Titrieren keine Rücksicht genommen, vielmehr ist lediglich die erstmalige Entfärbung maßgebend. Vermeiden kann man das Wiederauftreten der Rötung bis zu einem gewissen Grade dadurch, daß man die Flüssigkeit vor dem Zurücktitrieren nicht mit Wasser verdünnt.

Die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes reiner Bergamottöle liegt zwischen 136 und 200, ein Zusatz von 1 % Triäthylcitrat erhöht die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes um 47,7. Vergegenwärtigt man sich nun, daß 1 g Triäthylcitrat zur Verseifung dieselbe Menge Kali verbraucht wie 2,13 g Linalylacetat, so erhöhen beispielsweise 2 % Citronensäureester den Gehalt der Bergamottöle an Linalylacetat scheinbar um 4,3 %, d. h. eine Menge, die unter Umständen genügt, um ein esterarmes Öl scheinbar probehaltig zu machen.

Um die Citronensäure als solche nachzuweisen, kann man die Kalkprobe anwenden.

---

[1]) O. Wiegand und K. Rübke, Verfälschung von Bergamottöl mit Citronensäureester. Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910), 1018. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 39.

Es werden etwa 2 g Öl oder der Abdampfrückstand von 5 g Öl mit alkoholischem Kali verseift, die Lösungen mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert, der Alkohol auf dem Wasserbad entfernt und die Lösungen dann ausgeäthert und filtriert. Man macht die Lösungen mit einer Spur Natronlauge schwach alkalisch, setzt dann einige Tropfen einer konz. Chlorcalciumlösung hinzu und erwärmt, wobei sich vorhandene Citronensäure durch einen — manchmal erst nach einiger Zeit entstehenden — Niederschlag zu erkennen gibt.

Schärfer ist die Prüfung nach G. Denigès[1]), bei der die Citronensäure in Acetondicarbonsäure übergeführt wird, die ihrerseits eine schwer lösliche Quecksilberdoppelverbindung liefert. Man verwendet dazu 10 ccm der obigen Lösung, die man mit 1 bis 1,5 g Bleisuperoxyd stark durchschüttelt, gibt 2 ccm Mercurisulfatlösung[2]) hinzu und filtriert. 5 ccm des Filtrats werden zum Sieden erhitzt und dann unter Umschütteln tropfenweise so viel von einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis diese nicht mehr *sofort* entfärbt wird. Bei Anwesenheit von Citronensäure tritt schon nach dem ersten Tropfen ein flockiger, weißer oder hellgelber Niederschlag auf.

Diese Reaktion ist sehr viel empfindlicher als die Kalkprobe. Bei einiger Übung kann man sogar durch Gegenproben mit Ölen von bekanntem Citronensäureestergehalt dessen Menge in dem zu prüfenden Öle schätzungsweise feststellen. Man sei aber mit dem Zusatz von Kaliumpermanganatlösung äußerst vorsichtig, da sonst leicht Mangansuperoxyd abgeschieden wird, was zu Verwechslungen mit dem obigen Niederschlag (Quecksilberdoppelverbindung der Acetondicarbonsäure) führen kann.

Bei der Prüfung von 6 verbürgt reinen Bergamottölen wiesen Schimmel & Co.[3]) nach der Denigèsschen Methode in 2 von diesen Ölen ebenfalls Spuren von Citronensäure nach, die beim Pressen der Öle aus dem citronensäurereichen Fruchtfleisch aufgenommen sein können; sie waren aber so gering, daß sie praktisch gar nicht in Betracht kommen. Setzt man solchen Ölen auch nur 1% Triäthylcitrat zu, so erhält man bei der Denigèsschen Probe einen etwa zehnmal so starken Niederschlag. Außerdem zeigte der Abdampfrückstand dieser authentischen Öle niedrigere Verseifungszahlen; betragen diese über 200, so ist das betreffende Öl mindestens verdächtig.

---

[1]) Bull. Soc. ph. de Bordeaux 1898, 33. — Compt. rend. 128 (1899), 680; Pharm. Zentralh. 39 (1898), 396.

[2]) Zu bereiten aus 5 g Quecksilberoxyd, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 41.

Spezieller Nachweis von Phthalsäureester. Der ursprünglich als Duftgrundlage dienende Phthalsäuredimethyl- oder -diäthylester ist in neuer Zeit zu einem sehr beliebten Fälschungsmittel geworden. Schimmel & Co.[1]) haben ihn in einem einzigen Jahre an nicht weniger als 8 Ölen und Präparaten festgestellt. Es waren dies: Anethol, Bergamottöl, Cassiaöl, Kümmelöl, Lavendelöl, Pfefferminzöl, Ceylon-Zimtöl und Jonon. Die sichersten Anzeichen bei stärkeren Verfälschungen sind Erhöhung des spezifischen Gewichts und der Esterzahl.

Der Nachweis von Phthalsäureester geschieht am eindeutigsten dadurch, daß man die Phthalsäure abscheidet, sie durch Sublimation in das Anhydrid überführt und dieses durch seinen Schmelzpunkt (128 bis 130°) identifiziert. Häufig wird die Anwesenheit des Esters nur durch die Bildung von Fluoresceïn mit Hilfe von Resorcin ermittelt. Eine von R. E. Andrew[2]) hierfür gegebene Vorschrift lautet: 10 ccm der zu untersuchenden Probe werden mit 5 Tropfen einer 10 %igen Natronlauge auf dem Dampfbade zur Trockene eingedampft, mit 0,5 ccm einer 50 %igen Resorcinlösung versetzt und wiederum zur Trockene eingedampft. Zu dem noch warmen Rückstand gibt man 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und hierzu nach dem Erkalten 10 ccm Wasser. Die in ein Reagensglas gebrachte Lösung wird hierauf mit 5 ccm einer 10 %igen Natronlauge versetzt. Je nach der Menge des vorhandenen Phthalats (von 0,0002 g an) zeigt die Flüssigkeit nunmehr gelblichgrüne bis grüne Fluorescenz.

Zum Nachweis von Phthalsäurediäthylester in ätherischen Ölen ist nach Thoms[3]) das Fluoresceinverfahren nur in beschränktem Maße anwendbar. Bei Ölen, die, wie Nelkenöl, Phenole enthalten, ist es nicht brauchbar, weil Resorcin sich mit vielen Phenolen ebenfalls unter Bildung fluorescierender Kondensationsprodukte vereinigt. Bei Anis-, Kümmel-, Zimt- und Lavendelöl kann man eine Verfälschung mit 10 % Phthalsäurediäthylester auf folgende Weise leicht erkennen: 5 Tropfen des Öls werden mit 20 ccm Alkohol und 10 ccm 5 %iger Natronlauge auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Sollten

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 92.

[2]) Journ. ind. eng. Chem. **15** (1923), 838.

[3]) Apoth. Ztg. **40** (1925), 196; Chem. Zentralbl. **1925**, I. 2475.

sich hierbei, wie beim Zimtöl, harzige Massen abscheiden, so wird der Trockenrückstand mit 30 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Filtrieren wieder zur Trockene verdampft. Den Trockenrückstand versetzt man unter Kühlen mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure, zu der kalten Mischung gibt man 0,05 g reines, frisch sublimiertes Resorcin und erwärmt sie fünf Minuten lang auf dem Ölbad auf 80 bis 85°. Gibt man 5 Tropfen dieser Mischung in ein Reagensglas, das 4 ccm 10%iges Ammoniak und 6 ccm Wasser enthält, so wird keine grüngelbe Fluorescenz auftreten, wenn das Öl frei von Phthalsäureester war.

Da in verschiedenen Ländern Phthalsäureester zum Denaturieren von Spiritus verwendet wird, kommt der Chemiker gelegentlich in die Lage, diesen oder damit hergestellte Parfümmischungen auf den Ester hin zu prüfen. Eine zuverlässige Methode hierfür ist nach Breithut und Apfelbaum[1]) folgende:

10 ccm des zu untersuchenden Parfüms werden mit einer gesättigten Lösung von Chlornatrium behandelt. In dem erhaltenen Gemisch trennt man die Ölschicht durch Zentrifugieren ab. Die mit 5 ccm 10%iger Natronlauge versetzte wäßrige Schicht wird destilliert und der zur Trockene eingeengte Destillationsrückstand nach dem Erkalten mit der gleichen Menge Phenol gemischt, ein Teil dieser Mischung mit 5 oder 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behandelt und 3 Minuten auf 160° erwärmt. Hierauf gibt man 1 ccm Wasser zu der geschmolzenen Masse und macht die Mischung mit verdünnter Natronlauge alkalisch. Eine beim Ansäuern der Lösung verschwindende und bei Zusatz von Alkali wieder auftretende Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von Phenolphthalein und somit auch die Gegenwart von Diäthylphthalat in dem Parfüm an.

Spezieller Nachweis von Laurinsäureester. Dieses gefährliche und augenblicklich recht häufig anzutreffende Verfälschungsmittel kann nach einer Vorschrift der amerikanischen Zollbehörde noch in Mengen von 1%[2]) nachgewiesen werden. 20 ccm des verdächtigen Öls werden mit Wasserdampf destilliert, hierauf mit Halbnormal-alkoholischer-Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade verseift, dann mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockene eingedampft. Die wäßrige Lösung des Rückstandes wird filtriert und mit Calciumchloridlösung versetzt. Bei Gegenwart von laurinsaurem oder fettsaurem Kalium fallen Flocken von Calciumlaurat oder fettsaurem Calcium aus. Zur

---

[1]) Journ. ind. eng. Chem. 17 (1925), 534.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1927, 41. Anm.

quantitativen Bestimmung wird der Niederschlag abfiltriert, wobei das Filtrat mit Calciumchlorid auf etwa noch vorhandenes fettsaures Kalium zu prüfen ist. Dann wird solange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat neutral und farblos abfließt. Hierauf bringt man den Niederschlag in einen Scheidetrichter, säuert mit Salzsäure an, schüttelt dreimal mit Äther aus und befreit diesen durch Auswaschen mit Wasser von Chlorid. Die Waschwässer werden noch einmal mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherextrakte in einem tarierten Gefäß vereinigt, und der Äther wird abgedunstet. Zur Entfernung etwaigen Wassers fügt man zum Schluß noch etwas Alkohol hinzu. Der Verdampfungsrückstand bleibt über Nacht im Exsikkator und wird schließlich gewogen. Durch Multiplikation des Gewichts mit 1,14 erfährt man den Prozentgehalt an Laurinsäureester.

Romeo[1]) stellte durch Kontrollversuche fest, daß man bei diesem Verfahren auch mit authentischen Bergamottölen, insbesondere mit solchen von unreifen Früchten, Niederschläge von Kalksalzen erhält, und daß die Anwesenheit minimaler Mengen von Fettsäuren im Bergamottöl wahrscheinlich ist. Darum ist er der Ansicht, daß die angeführte Methode zum Nachweis von Fettsäureestern im Bergamottöl zu Irrtümern Anlaß geben kann. Das Verfahren hat nach Romeo nur dann praktischen Wert, wenn die vorhandenen Fettsäuren mindestens in Mengen von mehr als 0,5 % vorhanden sind.

Laurinsäureester ist aber auch nach dem beschriebenen Untersuchungsgang (S. Z. II) gut nachweisbar[2]).

PRÜFUNGSGANG ZUM NACHWEIS SÄMTLICHER ESTER. Damit bei der Untersuchung keiner der erwähnten Ester übersehen wird, führt man zunächst die auf S. 793 angegebene qualitative Prüfung aus und verfährt dann zweckentsprechend folgendermaßen: Für die Verseifung werden in der oben (Seite 794) angegebenen Weise vier Versuche angesetzt. Beträgt die Differenz der bei der fraktionierten Verseifung erhaltenen Esterzahlen mehr

---

[1]) *Intorno alla pretesa falsificazione con laurato di etile dell' essenza di bergamotto.* Messina 1926.

[2]) Hiernach haben ihn Schimmel & Co. in verschiedenen Ölen aufgefunden, so z. B. in Bergamottöl (Bericht 1926, 45, 46), Lavendelöl (Bericht 1920, 39; 1923, 48; 1924, 55) und Rosenöl (Bericht 1926, 103).

als 5, so ist eine Verfälschung mit Terpinylacetat anzunehmen. Der Zusatz ist aus der auf Seite 795 befindlichen Aufstellung annähernd zu ersehen[1]). Weiterhin ist aus einer der beiden einstündigen Verseifungen die Säurezahl II durch Destillation mit Wasserdampf zu bestimmen und mit der Verseifungszahl (S. Z. + E. Z.!) zu vergleichen. Ist die Differenz größer als 5 (bei Bergamottöl größer als 10), so liegt eine Verfälschung mit Estern schwerflüchtiger Säuren vor. Die betreffende Säure dürfte, falls genügend Material zur Verfügung steht, unschwer zu ermitteln sein. Die Prüfung auf Glycerinester ist Seite 796 beschrieben.

---

[1]) Da eine zu große Differenz auch die Folge einer Verharzung sein kann, so empfiehlt es sich, in zweifelhaften Fällen, den Versuch bei dem vorher mit Wasserdampf rektifizierten Öl zu wiederholen. Dasselbe gilt auch für die Säurezahl II.

Tabelle I

zur Berechnung des Prozentgehaltes an Alkoholen der Formel $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ aus den vor und nach dem Acetylieren gefundenen Verseifungszahlen, sowie an Essigsäuren dieser Alkohole.

Tabelle II

zur Ermittlung der Esterzahl (Säurezahl, Verseifungszahl) sowie des Prozentgehaltes an Alkohol und Ester, unmittelbar aus den verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge, bei Anwendung von 1,50 g Öl.

Tab

zur Berechnung des Prozentgehaltes an Alkoholen der Formel Acetylieren gefundenen Verseifungszahlen,

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z.
1	0,35	0,28	0,28	0,35	0,28	0,28	1
2	0,70	0,55	0,55	0,71	0,56	0,56	2
3	1,05	0,83	0,83	1,06	0,84	0,84	3
4	1,40	1,10	1,10	1,41	1,11	1,12	4
5	1,75	1,38	1,38	1,77	1,39	1,40	5
6	2,10	1.65	1,66	2,12	1,67	1,68	6
7	2,45	1,93	1,94	2,47	1,95	1,96	7
8	2,80	2,20	2,21	2,83	2,23	2,24	8
9	3,15	2,48	2,49	3,18	2,51	2,52	9
10	3,50	2,75	2,77	3,54	2,79	2,81	10
11	3,85	3,03	3,05	3,89	3,06	3,09	11
12	4,20	3,30	3,33	4,24	3,34	3,37	12
13	4,55	3,58	3,61	4,60	3,62	3,66	13
14	4,90	3,85	3,89	4,95	3,90	3,94	14
15	5,25	4,13	4,17	5,30	4,18	4,23	15
16	5,60	4,40	4,45	5,66	4,46	4,51	16
17	5,95	4,68	4,74	6,01	4,74	4,80	17
18	6,30	4,95	5,02	6,36	5,01	5,08	18
19	6,65	5,23	5,30	6,72	5,29	5,37	19
20	7,00	5,50	5,58	7,07	5,57	5,66	20
21	7,35	5,78	5,87	7,42	5,85	5,94	21
22	7,70	6,05	6,15	7,78	6,13	6,23	22
23	8,05	6,33	6,44	8,13	6,41	6,52	23
24	8,40	6,60	6,72	8,49	6,69	6,81	24
25	8,75	6,88	7,01	8,84	6,96	7,10	25
26	9,10	7,15	7,29	9,19	7,24	7,39	26
27	9,45	7,43	7,58	9,55	7,52	7,68	27
28	9,80	7,70	7,87	9,90	7,80	7,97	28
29	10,15	7,98	8,15	10,25	8,08	8,26	29
30	10,50	8,25	8,44	10,61	8,36	8,55	30

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

elle I

$C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ aus den vor und nach dem sowie an Essigestern dieser Alkohole.

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z.
1	0,47	0,39	0,39	0,47	0,40	0,40	1
2	0,94	0,79	0,79	0,94	0,79	0,79	2
3	1,40	1,18	1,18	1,41	1,19	1,19	3
4	1,87	1,57	1,58	1,89	1,59	1,59	4
5	2,34	1,96	1,97	2,36	1,98	1,99	5
6	2,81	2,36	2,37	2,83	2,38	2,39	6
7	3,28	2,75	2,76	3,30	2,78	2,79	7
8	3,74	3,14	3,16	3,77	3,17	3,19	8
9	4,21	3,53	3,56	4,24	3,57	3,59	9
10	4,68	3,93	3,96	4,71	3,96	3,99	10
11	5,15	4,32	4,36	5,19	4,36	4,40	11
12	5,61	4,71	4,76	5,66	4,76	4,80	12
13	6,08	5,11	5,16	6,13	5,15	5,20	13
14	6,55	5,50	5,56	6,60	5,55	5,61	14
15	7,02	5,89	5,96	7,07	5,95	6,01	15
16	7,49	6,29	6,36	7,54	6,34	6,42	16
17	7,95	6,68	6,77	8,01	6,74	6,83	17
18	8,42	7,07	7,17	8,49	7,14	7,23	18
19	8,89	7,46	7,57	8,96	7,53	7,64	19
20	9,36	7,86	7,98	9,43	7,93	8,05	20
21	9,83	8,25	8,38	9,90	8,33	8,46	21
22	10,29	8,64	8,79	10,37	8,72	8,87	22
23	10,76	9,03	9,19	10,84	9,12	9,28	23
24	11,23	9,42	9,60	11,31	9,51	9,69	24
25	11,70	9,82	10,01	11,79	9,91	10,10	25
26	12,16	10,21	10,42	12,26	10,30	10,51	26
27	12,63	10,60	10,83	12,73	10,70	10,92	27
28	13,10	11,00	11,24	13,20	11,10	11,34	28
29	13,57	11,39	11,65	13,67	11,49	11,75	29
30	14,04	11,79	12,06	14,14	11,89	12,17	30

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

Tabelle I

E. Z.	$C_{10}H_{18}O$ Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	$C_{10}H_{20}O$ Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	E. Z.
31	10,85	8,53	8,73	10,96	8,64	8,84	31
32	11,20	8,80	9,02	11,31	8,91	9,13	32
33	11,55	9,08	9,31	11,67	9,19	9,43	33
34	11,90	9,35	9,59	12,02	9,47	9,72	34
35	12,25	9,63	9,88	12,37	9,75	10,01	35
36	12,60	9,90	10,17	12,73	10,03	10,31	36
37	12,95	10,18	10,47	13,08	10,31	10,60	37
38	13,30	10,45	10,76	13,44	10,59	10,90	38
39	13,65	10,73	11,05	13,79	10,86	11,19	39
40	14,00	11,00	11,34	14,14	11,14	11,49	40
41	14,35	11,28	11,63	14,50	11,42	11,78	41
42	14,70	11,55	11,93	14,85	11,70	12,08	42
43	15,05	11,83	12,22	15,20	11,98	12,38	43
44	15,40	12,10	12,51	15,56	12,26	12,68	44
45	15,75	12,38	12,81	15,91	12,54	12,97	45
46	16,10	12,65	13,10	16,26	12,81	13,27	46
47	16,45	12,93	13,40	16,62	13,09	13,57	47
48	16,80	13,20	13,69	16,97	13,37	13,87	48
49	17,15	13,48	13,99	17,32	13,65	14,17	49
50	17,50	13,75	14,29	17,68	13,93	14,47	50
51	17,85	14,03	14,58	18,03	14,21	14,77	51
52	18,20	14,30	14,88	18,39	14,49	15,07	52
53	18,55	14,58	15,18	18,74	14,76	15,38	53
54	18,90	14,85	15,48	19,09	15,04	15,68	54
55	19,25	15,13	15,77	19,45	15,32	15,98	55
56	19,60	15,40	16,07	19,80	15,60	16,28	56
57	19,95	15,68	16,38	20,15	15,88	16,59	57
58	20,30	15,95	16,68	20,51	16,16	16,89	58
59	20,65	16,23	16,98	20,86	16,44	17,20	59
60	21,00	16,50	17,28	21,21	16,71	17,50	60
61	21,35	16,78	17,58	21,57	16,99	17,81	61
62	21,70	17,05	17,88	21,92	17,27	18,11	62
63	22,05	17,33	18,18	22,27	17,55	18,42	63
64	22,40	17,60	18,49	22,63	17,83	18,73	64
65	22,75	17,88	18,79	22,98	18,11	19,04	65
66	23,10	18,15	19,10	23,34	18,39	19,34	66
67	23,45	18,43	19,40	23,69	18,66	19,65	67
68	23,80	18,70	19,70	24,04	18,94	19,96	68
69	24,15	18,98	20,01	24,40	19,22	20,27	69
70	24,50	19,25	20,32	24,75	19,50	20,58	70

[1] Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl [1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl [1])	E. Z.
31	14,51	12,18	12,47	14,61	12,28	12,58	31
32	14,98	12,57	12,88	15,08	12,68	13,00	32
33	15,45	12,96	13,29	15,55	13,08	13,41	33
34	15,91	13,35	13,71	16,02	13,48	13,83	34
35	16,38	13,75	14,12	16,50	13,88	14,25	35
36	16,85	14,14	14,54	16,97	14,27	14,67	36
37	17,32	14,54	14,95	17,44	14,66	15,09	37
38	17,79	14,93	15,37	17,91	15,06	15,51	38
39	18,25	15,32	15,78	18,38	15,46	15,93	39
40	18,71	15,71	16,20	18,86	15,86	16,35	40
41	19,18	16,10	16,62	19,33	16,25	16,77	41
42	19,65	16,50	17,04	19,80	16,65	17,19	42
43	20,12	16,89	17,46	20,27	17,05	17,61	43
44	20,59	17,28	17,88	20,74	17,44	18,04	44
45	21,05	17,68	18,30	21,21	17,84	18,46	45
46	21,52	18,07	18,72	21,69	18,24	18,89	46
47	21,99	18,46	19,14	22,16	18,63	19,32	47
48	22,46	18,85	19,56	22,63	19,03	19,74	48
49	22,93	19,25	19,98	23,10	19,43	20,17	49
50	23,39	19,64	20,41	23,57	19,82	20,59	50
51	23,86	20,03	20,83	24,04	20,22	21,02	51
52	24,33	20,42	21,26	24,51	20,62	21,45	52
53	24,80	20,82	21,68	24,99	21,01	21,88	53
54	25,26	21,21	22,11	25,46	21,41	22,31	54
55	25,73	21,60	22,54	25,93	21,81	22,74	55
56	26,20	22,00	22,96	26,40	22,20	23,17	56
57	26,67	22,39	23,39	26,87	22,60	23,61	57
58	27,14	22,78	23,82	27,34	23,00	24,04	58
59	27,61	23,17	24,25	27,81	23,39	24,47	59
60	28,07	23,57	24,68	28,29	23,79	24,91	60
61	28,54	23,96	25,11	28,76	24,19	25,34	61
62	29,01	24,35	25,54	29,23	24,58	25,77	62
63	29,48	24,75	25,97	29,70	24,98	26,21	63
64	29,95	25,14	26,41	30,17	25,38	26,65	64
65	30,41	25,53	26,84	30,64	25,77	27,09	65
66	30,88	25,93	27,27	31,11	26,17	27,53	66
67	31,35	26,32	27,71	31,59	26,57	27,97	67
68	31,81	26,71	28,14	32,06	26,96	28,41	68
69	32,28	27,10	28,58	32,53	27,35	28,85	69
70	32,75	27,50	29,02	33,00	27,75	29,29	70

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

Tabelle I

E. Z.	$C_{10}H_{18}O$ Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	$C_{10}H_{20}O$ Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	E. Z
71	24,85	19,53	20,62	25,10	19,78	20,89	71
72	25,20	19,80	20,93	25,46	20,06	21,20	72
73	25,55	20,08	21,24	25,81	20,34	21,51	73
74	25,90	20,35	21,55	26,16	20,61	21,83	74
75	26,25	20,63	21,85	26,52	20,89	22,14	75
76	26,60	20,90	22,16	26,87	21,17	22,45	76
77	26,95	21,18	22,47	27,22	21,45	22,77	77
78	27,30	21,45	22,78	27,58	21,73	23,08	78
79	27,65	21,73	23,09	27,93	22,01	23,39	79
80	28,00	22,00	23,40	28,29	22,29	23,71	80
81	28,35	22,28	23,72	28,64	22,56	24,02	81
82	28,70	22,55	24,03	28,99	22,84	24,34	82
83	29,05	22,83	24,34	29,35	23,12	24,66	83
84	29,40	23,10	24,65	29,70	23,40	24,97	84
85	29,75	23,38	24,97	30,05	23,68	25,29	85
86	30,10	23,65	25,28	30,41	23,96	25,61	86
87	30,45	23,93	25,60	30,76	24,24	25,93	87
88	30,80	24,20	25,91	31,11	24,51	26,25	88
89	31,15	24,48	26,23	31,47	24,79	26,57	89
90	31,50	24,75	26,54	31,82	25,07	26,89	90
91	31,85	25,03	26,86	32,17	25,35	27,21	91
92	32,20	25,30	27,18	32,53	25,63	27,53	92
93	32,55	25,58	27,49	32,88	25,91	27,85	93
94	32,90	25,85	27,81	33,24	26,19	28,17	94
95	33,25	26,13	28,13	33,59	26,46	28,49	95
96	33,60	26,40	28,45	33,94	26,74	28,82	96
97	33,95	26,68	28,77	34,30	27,02	29,14	97
98	34,30	26,95	29,09	34,65	27,30	29,47	98
99	34,65	27,23	29,41	35,00	27,58	29,79	99
100	35,00	27,50	29,73	35,36	27,86	30,11	100
101	35,35	27,78	30,05	35,71	28,14	30,44	101
102	35,70	28,05	30,37	36,06	28,41	30,77	102
103	36,05	28,33	30,70	36,42	28,69	31,09	103
104	36,40	28,60	31,02	36,77	28,97	31,42	104
105	36,75	28,88	31,34	37,12	29,25	31,75	105
106	37,10	29,15	31,67	37,48	29,53	32,08	106
107	37,45	29,43	31,99	37,83	29,81	32,41	107
108	37,80	29,70	32,32	38,19	30,09	32,74	108
109	38,15	29,98	32,64	38,54	30,36	33,07	109
110	38,50	30,25	32,97	38,89	30,64	33,40	110

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

E. Z.	$C_{15}H_{24}O$ Acetat	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol im urspr. Öl[1])	$C_{15}H_{26}O$ Acetat	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z.
71	33,22	27,89	29,46	33,47	28,15	29,73	71
72	33,69	28,28	29,90	33,94	28,54	30,17	72
73	34,15	28,67	30,34	34,41	28,94	30,61	73
74	34,62	29,07	30,78	34,89	29,34	31,06	74
75	35,09	29,46	31,22	35,36	29,73	31,50	75
76	35,56	29,85	31,66	35,83	30,13	31,95	76
77	36,03	30,25	32,10	36,30	30,53	32,40	77
78	36,49	30,64	32,54	36,77	30,92	32,84	78
79	36,96	31,03	32,98	37,24	31,31	33,29	79
80	37,43	31,43	33,43	37,71	31,71	33,74	80
81	37,90	31,82	33,87	38,19	32,11	34,19	81
82	38,37	32,21	34,32	38,66	32,50	34,64	82
83	38,84	32,60	34,77	39,13	32,90	35,09	83
84	39,30	33,00	35,22	39,60	33,30	35,54	84
85	39,77	33,39	35,66	40,07	33,69	35,99	85
86	40,24	33,78	36,11	40,54	34,09	36,44	86
87	40,70	34,18	36,56	41,01	34,49	36,90	87
88	41,17	34,57	37,01	41,49	34,88	37,35	88
89	41,64	34,96	37,46	41,96	35,28	37,80	89
90	42,11	35,36	37,92	42,43	35,68	38,26	90
91	42,57	35,75	38,37	42,90	36,08	38,71	91
92	43,04	36,14	38,82	43,37	36,47	39,17	92
93	43,51	36,53	39,27	43,84	36,87	39,63	93
94	43,98	36,92	39,73	44,31	37,26	40,09	94
95	44,45	37,32	40,18	44,79	37,66	40,55	95
96	44,92	37,71	40,64	45,26	38,05	41,01	96
97	45,39	38,10	41,10	45,73	38,45	41,47	97
98	45,85	38,50	41,55	46,20	38,85	41,93	98
99	46,32	38,89	42,01	46,67	39,24	42,39	99
100	46,79	39,29	42,47	47,14	39,64	42,86	100
101	47,26	39,68	42,93	47,61	40,04	43,32	101
102	47,72	40,07	43,39	48,09	40,43	43,78	102
103	48,19	40,46	43,85	48,56	40,83	44,24	103
104	48,66	40,85	44,32	49,03	41,23	44,71	104
105	49,13	41,25	44,78	49,50	41,63	45,18	105
106	49,59	41,64	45,24	49,97	42,02	45,65	106
107	50,06	42,04	45,70	50,44	42,42	46,12	107
108	50,53	42,43	46,16	50,91	42,81	46,59	108
109	51,00	42,82	46,63	51,39	43,21	47,06	109
110	51,46	43,21	47,10	51,86	43,61	47,53	110

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z.
111	38,85	30,53	33,30	39,25	30,92	33,73	111
112	39,20	30,80	33,62	39,60	31,20	34,06	112
113	39,55	31,08	33,95	39,95	31,48	34,39	113
114	39,90	31,35	34,28	40,31	31,76	34,73	114
115	40,25	31,63	34,61	40,66	32,04	35,06	115
116	40,60	31,90	34,94	41,01	32,31	35,39	116
117	40,95	32,18	35,27	41,37	32,59	35,73	117
118	41,30	32,45	35,60	41,72	32,87	36,06	118
119	41,65	32,73	35,93	42,07	33,15	36,40	119
120	42,00	33,00	36,26	42,43	33,43	36,73	120
121	42,35	33,28	36,60	42,78	33,71	37,07	121
122	42,70	33,55	36,93	43,14	33,99	37,41	122
123	43,05	33,83	37,26	43,49	34,26	37,75	123
124	43,40	34,10	37,60	43,84	34,54	38,08	124
125	43,75	34,38	37,93	44,20	34,82	38,42	125
126	44,10	34,65	38,27	44,55	35,10	38,76	126
127	44,45	34,93	38,60	44,90	35,38	39,10	127
128	44,80	35,20	38,94	45,26	35,66	39,44	128
129	45,15	35,48	39,27	45,61	35,94	39,78	129
130	45,50	35,75	39,61	45,96	36,21	40,13	130
131	45,85	36,03	39,95	46,32	36,49	40,47	131
132	46,20	36,30	40,29	46,67	36,77	40,81	132
133	46,55	36,58	40,63	47,02	37,05	41,16	133
134	46,90	36,85	40,97	47,38	37,33	41,50	134
135	47,25	37,13	41,31	47,73	37,61	41,84	135
136	47,60	37,40	41,65	48,09	37,89	42,19	136
137	47,95	37,68	41,99	48,44	38,16	42,53	137
138	48,30	37,95	42,33	48,79	38,44	42,88	138
139	48,65	38,23	42,67	49,15	38,72	43,23	139
140	49,00	38,50	43,02	49,50	39,00	43,58	140
141	49,35	38,78	43,36	49,85	39,28	43,92	141
142	49,70	39,05	43,71	50,21	39,56	44,27	142
143	50,05	39,33	44,05	50,56	39,84	44,62	143
144	50,40	39,60	44,39	50,91	40,11	44,97	144
145	50,75	39,88	44,74	51,27	40,39	45,32	145
146	51,10	40,15	45,09	51,62	40,67	45,67	146
147	51,45	40,43	45,44	51,97	40,95	46,02	147
148	51,80	40,70	45,78	52,33	41,23	46,38	148
149	52,15	40,98	46,13	52,68	41,51	46,73	149
150	52,50	41,25	46,48	53,04	41,79	47,08	150

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z.
111	51,93	43,60	47,57	52,33	44,00	48,00	111
112	52,40	44,00	48,04	52,80	44,40	48,47	112
113	52,87	44,39	48,50	53,27	44,80	48,94	113
114	53,34	44,78	48,97	53,74	45,19	49,42	114
115	53,81	45,17	49,44	54,21	45,59	49,89	115
116	54,28	45,57	49,91	54,69	45,99	50,36	116
117	54,74	45,96	50,39	55,16	46,38	50,84	117
118	55,21	46,35	50,86	55,63	46,78	51,32	118
119	55,68	46,74	51,33	56,10	47,18	51,80	119
120	56,14	47,14	51,81	56,57	47,57	52,28	120
121	56,61	47,53	52,28	57,04	47,97	52,76	121
122	57,08	47,92	52,76	57,51	48,36	53,24	122
123	57,55	48,32	53,23	57,99	48,76	53,72	123
124	58,01	48,71	53,71	58,46	49,16	54,20	124
125	58,48	49,10	54,18	58,93	49,55	54,68	125
126	58,95	49,50	54,66	59,40	49,95	55,17	126
127	59,42	49,89	55,14	59,87	50,35	55,65	127
128	59,89	50,28	55,62	60,34	50,74	56,13	128
129	60,36	50,67	56,11	60,81	51,14	56,62	129
130	60,82	51,07	56,59	61,28	51,54	57,10	130
131	61,29	51,46	57,07	61,75	51,93	57,59	131
132	61,76	51,85	57,55	62,22	52,33	58,08	132
133	62,23	52,25	58,03	62,70	52,73	58,57	133
134	62,70	52,64	58,52	63,17	53,12	59,06	134
135	63,16	53,03	59,00	63,64	53,52	59,55	135
136	63,63	53,42	59,49	64,11	53,92	60,04	136
137	64,10	53,82	59,98	64,59	54,31	60,53	137
138	64,57	54,21	60,47	65,06	54,71	61,02	138
139	65,04	54,60	60,96	65,53	55,11	61,51	139
140	65,50	55,00	61,45	66,00	55,50	62,01	140
141	65,97	55,39	61,94	66,47	55,90	62,50	141
142	66,44	55,78	62,43	66,94	56,30	63,00	142
143	66,90	56,18	62,93	67,41	56,69	63,50	143
144	67,37	56,57	63,42	67,89	57,09	64,00	144
145	67,84	56,96	63,92	68,36	57,49	64,50	145
146	68,31	57,35	64,41	68,83	57,88	65,00	146
147	68,78	57,75	64,91	69,30	58,28	65,50	147
148	69,25	58,14	65,40	69,77	58,68	66,00	148
149	69,72	58,53	65,90	70,24	59,07	66,50	149
150	70,18	58,93	66,40	70,71	59,46	67,00	150

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z.
151	52,85	41,53	46,83	53,39	42,06	47,44	151
152	53,20	41,80	47,18	53,74	42,34	47,79	152
153	53,55	42,08	47,53	54,10	42,62	48,15	153
154	53,90	42,35	47,88	54,45	42,90	48,50	154
155	54,25	42,63	48,23	54,80	43,18	48,86	155
156	54,60	42,90	48,58	55,16	43,46	49,21	156
157	54,95	43,18	48,94	55,51	43,74	49,57	157
158	55,30	43,45	49,29	55,86	44,01	49,93	158
159	55,65	43,73	49,65	56,22	44,29	50,29	159
160	56,00	44,00	50,00	56,57	44,57	50,65	160
161	56,35	44,28	50,36	56,92	44,85	51,01	161
162	56,70	44,55	50,71	57,28	45,13	51,37	162
163	57,05	44,83	51,07	57,63	45,41	51,73	163
164	57,40	45,10	51,42	57,99	45,69	52,09	164
165	57,75	45,38	51,78	58,34	45,96	52,46	165
166	58,10	45,65	52,14	58,69	46,24	52,82	166
167	58,45	45,93	52,50	59,05	46,52	53,18	167
168	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55	168
169	59,15	46,48	53,22	59,75	47,08	53,91	169
170	59,50	46,75	53,58	60,11	47,36	54,28	170
171	59,85	47,03	53,94	60,46	47,64	54,64	171
172	60,20	47,30	54,31	60,81	47,91	55,01	172
173	60,55	47,58	54,67	61,17	48,19	55,38	173
174	60,90	47,85	55,03	61,52	48,47	55,75	174
175	61,25	48,13	55,40	61,87	48,75	56,12	175
176	61,60	48,40	55,76	62,23	49,03	56,48	176
177	61,95	48,68	56,13	62,58	49,31	56,85	177
178	62,30	48,95	56,49	62,94	49,59	57,23	178
179	62,65	49,23	56,86	63,29	49,86	57,60	179
180	63,00	49,50	57,22	63,64	50,14	57,97	180
181	63,35	49,78	57,59	64,00	50,42	58,34	181
182	63,70	50,05	57,96	64,35	50,70	58,71	182
183	64,05	50,33	58,33	64,70	50,98	59,09	183
184	64,40	50,60	58,70	65,06	51,26	59,46	184
185	64,75	50,88	59,07	65,41	51,54	59,84	185
186	65,10	51,15	59,44	65,76	51,81	60,21	186
187	65,45	51,43	59,81	66,12	52,09	60,59	187
188	65,80	51,70	60,19	66,47	52,37	60,97	188
189	66,15	51,98	60,56	66,82	52,65	61,35	189
190	66,50	52,25	60,93	67,18	52,93	61,72	190

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z.
151	70,65	59,32	66,90	71,19	59,86	67,51	151
152	71,12	59,71	67,40	71,66	60,26	68,01	152
153	71,58	60,10	67,90	72,13	60,65	68,52	153
154	72,05	60,50	68,40	72,60	61,05	69,02	154
155	72,52	60,89	68,90	73,07	61,45	69,53	155
156	72,99	61,28	69,41	73,54	61,84	70,04	156
157	73,46	61,68	69,91	74,01	62,24	70,55	157
158	73,92	62,07	70,42	74,49	62,64	71,06	158
159	74,39	62,46	70,92	74,96	63,03	71,57	159
160	74,86	62,86	71,43	75,43	63,43	72,08	160
161	75,33	63,25	71,93	75,90	63,83	72,59	161
162	75,80	63,64	72,44	76,37	64,22	73,10	162
163	76,26	64,03	72,95	76,84	64,62	73,62	163
164	76,73	64,42	73,46	77,31	65,02	74,13	164
165	77,20	64,82	73,97	77,78	65,41	74,65	165
166	77,67	65,21	74,49	78,26	65,81	75,16	166
167	78,14	65,60	75,00	78,73	66,21	75,68	167
168	78,60	66,00	75,52	79,20	66,60	76,20	168
169	79,07	66,39	76,03	79,67	67,00	76,72	169
170	79,54	66,79	76,55	80,14	67,39	77,24	170
171	80,01	67,18	77,06	80,61	67,79	77,76	171
172	80,48	67,57	77,58	81,08	68,19	78,28	172
173	80,94	67,96	78,10	81,56	68,58	78,81	173
174	81,41	68,35	78,62	82,03	68,98	79,33	174
175	81,88	68,75	79,14	82,50	69,38	79,85	175
176	82,35	69,14	79,66	82,97	69,77	80,38	176
177	82,81	69,54	80,18	83,44	70,17	80,91	177
178	83,28	69,93	80,70	83,91	70,57	81,43	178
179	83,75	70,32	81,23	84,38	70,96	81,96	179
180	84,21	70,71	81,75	84,86	71,36	82,49	180
181	84,68	71,10	82,28	85,33	71,76	83,02	181
182	85,15	71,50	82,80	85,80	72,15	83,55	182
183	85,62	71,89	83,33	86,27	72,55	84,09	183
184	86,09	72,28	83,86	86,74	72,95	84,62	184
185	86,56	72,68	84,39	87,21	73,34	85,15	185
186	87,03	73,07	84,92	87,68	73,74	85,69	186
187	87,49	73,46	85,45	88,16	74,14	86,22	187
188	87,96	73,86	85,98	88,63	74,53	86,76	188
189	88,43	74,25	86,51	89,10	74,93	87,30	189
190	88,89	74,64	87,05	89,57	75,32	87,84	190

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z.
151	52,85	41,53	46,83	53,39	42,06	47,44	151
152	53,20	41,80	47,18	53,74	42,34	47,79	152
153	53,55	42,08	47,53	54,10	42,62	48,15	153
154	53,90	42,35	47,88	54,45	42,90	48,50	154
155	54,25	42,63	48,23	54,80	43,18	48,86	155
156	54,60	42,90	48,58	55,16	43,46	49,21	156
157	54,95	43,18	48,94	55,51	43,74	49,57	157
158	55,30	43,45	49,29	55,86	44,01	49,93	158
159	55,65	43,73	49,65	56,22	44,29	50,29	159
160	56,00	44,00	50,00	56,57	44,57	50,65	160
161	56,35	44,28	50,36	56,92	44,85	51,01	161
162	56,70	44,55	50,71	57,28	45,13	51,37	162
163	57,05	44,83	51,07	57,63	45,41	51,73	163
164	57,40	45,10	51,42	57,99	45,69	52,09	164
165	57,75	45,38	51,78	58,34	45,96	52,46	165
166	58,10	45,65	52,14	58,69	46,24	52,82	166
167	58,45	45,93	52,50	59,05	46,52	53,18	167
168	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55	168
169	59,15	46,48	53,22	59,75	47,08	53,91	169
170	59,50	46,75	53,58	60,11	47,36	54,28	170
171	59,85	47,03	53,94	60,46	47,64	54,64	171
172	60,20	47,30	54,31	60,81	47,91	55,01	172
173	60,55	47,58	54,67	61,17	48,19	55,38	173
174	60,90	47,85	55,03	61,52	48,47	55,75	174
175	61,25	48,13	55,40	61,87	48,75	56,12	175
176	61,60	48,40	55,76	62,23	49,03	56,48	176
177	61,95	48,68	56,13	62,58	49,31	56,85	177
178	62,30	48,95	56,49	62,94	49,59	57,23	178
179	62,65	49,23	56,86	63,29	49,86	57,60	179
180	63,00	49,50	57,22	63,64	50,14	57,97	180
181	63,35	49,78	57,59	64,00	50,42	58,34	181
182	63,70	50,05	57,96	64,35	50,70	58,71	182
183	64,05	50,33	58,33	64,70	50,98	59,09	183
184	64,40	50,60	58,70	65,06	51,26	59,46	184
185	64,75	50,88	59,07	65,41	51,54	59,84	185
186	65,10	51,15	59,44	65,76	51,81	60,21	186
187	65,45	51,43	59,81	66,12	52,09	60,59	187
188	65,80	51,70	60,19	66,47	52,37	60,97	188
189	66,15	51,98	60,56	66,82	52,65	61,35	189
190	66,50	52,25	60,93	67,18	52,93	61,72	190

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	E. Z.
191	89,36	75,03	87,58	90,04	75,72	88,38	191
192	89,83	75,42	88,12	90,51	76,12	88,92	192
193	90,30	75,82	88,65	90,98	76,51	89,46	193
194	90,77	76,21	89,19	91,46	76,91	90,00	194
195	91,24	76,60	89,73	91,93	77,31	90,54	195
196	91,70	77,00	90,27	92,40	77,70	91,09	196
197	92,17	77,39	90,81	92,87	78,10	91,64	197
198	92,64	77,78	91,35	93,34	78,50	92,18	198
199	93,11	78,17	91,89	93,81	78,89	92,73	199
200	93,57	78,57	92,44	94,28	79,29	93,28	200
201	94,04	78,96	92,98	94,76	79,68	93,83	201
202	94,51	79,35	93,53	95,23	80,08	94,38	202
203	94,98	79,75	94,07	95,70	80,48	94,93	203
204	95,44	80,14	94,62	96,17	80,87	95,48	204
205	95,91	80,53	95,17	96,64	81,26	96,03	205
206	96,38	80,92	95,72	97,11	81,66	96,59	206
207	96,85	81,32	96,27	97,58	82,06	97,14	207
208	97,32	81,71	96,82	98,05	82,45	97,70	208
209	97,79	82,10	97,37	98,52	82,85	98,25	209
210	98,25	82,50	97,92	99,00	83,25	98,81	210
211	98,72	82,89	98,48	99,47	83,64	99,37	211
212	99,19	83,28	99,03	99,94	84,04	99,93	212
213	99,66	83,67	99,59	100,41	84,44	100,49	213
214	100,12	84,07	100,14				214

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	E. Z.
231	80,85	63,53	76,84	81,67	64,35	77,83	231
232	81,20	63,80	77,24	82,03	64,63	78,24	232
233	81,55	64,08	77,64	82,38	64,91	78,65	233
234	81,90	64,35	78,05	82,74	65,19	79,06	234
235	82,25	64,63	78,45	83,09	65,46	79,47	235
236	82,60	64,90	78,86	83,44	65,74	79,88	236
237	82,95	65,18	79,27	83,80	66,02	80,29	237
238	83,30	65,45	79,67	84,15	66,30	80,71	238
239	83,65	65,73	80,08	84,50	66,58	81,12	239
240	84,00	66,00	80,49	84,86	66,86	81,53	240
241	84,35	66,28	80,90	85,21	67,14	81,95	241
242	84,70	66,55	81,31	85,56	67,41	82,36	242
243	85,05	66,83	81,72	85,92	67,69	82,78	243
244	85,40	67,10	82,13	86,27	67,97	83,20	244
245	85,75	67,38	82,54	86,62	68,25	83,61	245
246	86,10	67,65	82,96	86,98	68,53	84,03	246
247	86,45	67,93	83,37	87,33	68,81	84,45	247
248	86,80	68,20	83,78	87,69	69,09	84,87	248
249	87,15	68,48	84,20	88,04	69,36	85,29	249
250	87,50	68,75	84,62	88,39	69,64	85,71	250
251	87,85	69,03	85,03	88,75	69,92	86,14	251
252	88,20	69,30	85,45	89,10	70,20	86,56	252
253	88,55	69,58	85,87	89,45	70,48	86,98	253
254	88,90	69,85	86,29	89,81	70,76	87,41	254
255	89,25	70,13	86,71	90,16	71,04	87,83	255
256	89,60	70,40	87,13	90,51	71,31	88,26	256
257	89,95	70,68	87,55	90,87	71,59	88,69	257
258	90,30	70,95	87,97	91,22	71,87	89,11	258
259	90,65	71,23	88,40	91,57	72,15	89,54	259
260	91,00	71,50	88,82	91,93	72,43	89,97	260
261	91,35	71,78	89,25	92,28	72,71	90,40	261
262	91,70	72,05	89,67	92,64	72,99	90,83	262
263	92,05	72,33	90,10	92,99	73,26	91,27	263
264	92,40	72,60	90,52	93,34	73,54	91,70	264
265	92,75	72,88	90,95	93,70	73,82	92,13	265
266	93,10	73,15	91,38	94,05	74,10	92,57	266
267	93,45	73,43	91,81	94,40	74,38	93,00	267
268	93,80	73,70	92,24	94,76	74,66	93,44	268
269	94,15	73,98	92,67	95,11	74,94	93,87	269
270	94,50	74,25	93,10	95,46	75,21	94,31	270

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z.
271	94,85	74,53	93,54	95,82	75,49	94,75	271
272	95,20	74,80	93,97	96,17	75,77	95,19	272
273	95,55	75,08	94,40	96,52	76,05	95,63	273
274	95,90	75,35	94,84	96,88	76,33	96,07	274
275	96,25	75,63	95,28	97,23	76,61	96,51	275
276	96,60	75,90	95,71	97,59	76,89	96,96	276
277	96,95	76,18	96,15	97,94	77,16	97,40	277
278	97,30	76,45	96,59	98,29	77,44	97,84	278
279	97,65	76,73	97,03	98,65	77,72	98,29	279
280	98,00	77,00	97,47	99,00	78,00	98,73	280
281	98,35	77,28	97,91	99,35	78,28	99,18	281
282	98,70	77,55	98,35	99,71	78,56	99,63	282
283	99,05	77,83	98,80	100,06	78,84	100,08	283
284	99,40	78,10	99,24	—	—	—	—
285	99,75	78,38	99,68	—	—	—	—
286	100,10	78,65	100,13	—	—	—	—

Geranyltiglinat: $C_4H_7COOC_{10}H_{17}$.

E. Z.	Ester	E. Z.	Ester	E. Z	Ester	E. Z.	Ester	E Z.	Ester
1	0,42	21	8,85	41	17,28	61	25,71	81	34,13
2	0,84	22	9,27	42	17,70	62	26,13	82	34,55
3	1,26	23	9,69	43	18,12	63	26,55	83	34,98
4	1,69	24	10,11	44	18,54	64	26,97	84	35,40
5	2,11	25	10,54	45	18,96	65	27,39	85	35,82
6	2,53	26	10,96	46	19,38	66	27,81	86	36,24
7	2,95	27	11,38	47	19,80	67	28,23	87	36,66
8	3,37	28	11,80	48	20,23	68	28,65	88	37,09
9	3,79	29	12,22	49	20,65	69	29,08	89	37,51
10	4,21	30	12,64	50	21,07	70	29,50	90	37,93
11	4,63	31	13,06	51	21,49	71	29,92	91	38,35
12	5,05	32	13,49	52	21,91	72	30,34	92	38,77
13	5,47	33	13,91	53	22,33	73	30,76	93	39,19
14	5,90	34	14,33	54	22,75	74	31,18	94	39,62
15	6,32	35	14,75	55	23,18	75	31,61	95	40,04
16	6,74	36	15,17	56	23,60	76	32,03	96	40,46
17	7,16	37	15,59	57	24,02	77	32,45	97	40,88
18	7,58	38	16,01	58	24,44	78	32,87	98	41,30
19	8,01	39	16,44	59	24,87	79	33,29	99	41,72
20	8,43	40	16,86	60	25,29	80	33,71	100	42,14

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

Tab

zur Ermittlung der Esterzahl (Säurezahl, Verseifungszahl) sowie verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]
0,1	*1,87*	0,79	0,65	0,51	0,51	0,66	0,52	0,52
0,2	*3,73*	1,57	1,30	1,02	1,02	1,32	1,04	1,04
0,3	*5,60*	2,36	1,96	1,54	1,54	1,98	1,56	1,57
0,4	*7,47*	3,15	2,61	2,05	2,06	2,64	2,08	2,09
0,5	*9,33*	3,93	3,26	2,56	2,58	3,30	2,60	2,61
0,6	*11,20*	4,72	3,92	3,08	3,10	3,96	3,12	3,14
0,7	*13,07*	5,50	4,57	3,59	3,63	4,62	3,64	3,68
0,8	*14,93*	6,29	5,22	4,10	4,15	5,28	4,16	4,21
0,9	*16,80*	7,08	5,88	4,62	4,68	5,94	4,68	4,74
1,0	*18,67*	7,86	6,53	5,13	5,21	6,60	5,20	5,27
1,1	*20,53*	8,65	7,18	5,64	5,73	7,26	5,72	5,81
1,2	*22,40*	9,44	7,84	6,16	6,25	7,92	6,24	6,35
1,3	*24,27*	10,23	8,49	6,67	6,79	8,58	6,76	6,89
1,4	*26,13*	11,01	9,14	7,18	7,32	9,24	7,28	7,43
1,5	*28,00*	11,80	9,80	7,70	7,86	9,90	7,80	7,97
1,6	*29,87*	12,59	10,45	8,21	8,40	10,56	8,32	8,51
1,7	*31,73*	13,37	11,10	8,72	8,94	11,22	8,84	9,05
1,8	*33,60*	14,16	11,76	9,24	9,48	11,88	9,36	9,60
1,9	*35,47*	14.95	12,41	9,75	10,02	12,54	9,88	10,15
2,0	*37,33*	15,73	13,06	10,26	10,56	13,20	10,40	10,70
2,1	*39,20*	16,52	13,72	10,78	11,11	13,86	10,92	11,25
2,2	*41,07*	17,31	14,37	11,29	11,65	14,52	11,44	11,80
2,3	*42,93*	18,09	15,02	11,80	12,20	15,18	11,96	12,36
2,4	*44,80*	18,88	15,68	12,32	12,75	15,84	12,48	12,91
2,5	*46,67*	19,67	16,33	12,83	13,30	16 50	13,00	13,47
2,6	*48,53*	20,45	16,98	13,34	13,85	17,16	13,52	14,03
2,7	*50,40*	21,24	17,64	13,86	14,41	17,82	14,04	14,59
2,8	*52,27*	22,03	18,29	14,37	14,96	18,48	14,56	15,15
2,9	*54,13*	22,81	18,94	14,88	15,51	19,14	15,08	15,72
3,0	*56,00*	23,60	19,60	15,40	16,07	19,80	15,60	16,28

elle II

des Prozentgehaltes an Alkohol und Ester unmittelbar aus den bei Anwendung von 1,50 g Öl.

$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z.	ccm
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	(S.Z.; V.Z.)	$\frac{n}{2}$ Kalilauge
0,87	0,73	0,73	0,88	0,74	0,74	1,87	0,1
1,74	1,46	1,47	1,76	1,48	1,48	3,73	0,2
2,62	2,20	2,21	2,64	2,22	2,22	5,60	0,3
3,49	2,93	2,95	3,52	2,96	2,97	7,47	0,4
4,36	3,66	3,69	4,40	3,70	3,72	9,33	0,5
5,24	4,40	4,44	5,28	4,44	4,48	11,20	0,6
6,11	5,13	5,19	6,16	5,18	5,23	13,07	0,7
6,98	5,86	5,94	7,04	5,92	5,98	14,93	0,8
7,86	6,60	6,69	7,92	6,66	6,74	16,80	0,9
8,73	7,33	7,44	8,80	7,40	7,50	18,67	1,0
9,60	8,06	8,19	9,68	8,14	8,26	20,53	1,1
10,48	8,80	8,95	10,56	8,88	9,03	22,40	1,2
11,35	9,53	9,71	11,44	9,62	9,80	24,27	1,3
12,22	10,26	10,47	12,32	10,36	10,57	26,13	1,4
13,10	11,00	11,24	13,20	11,10	11,34	28,00	1,5
13,97	11,73	12,00	14,08	11,84	12,11	29,87	1,6
14,84	12,46	12,77	14,96	12,58	12,88	31,73	1,7
15,72	13,20	13,54	15,84	13,32	13,66	33,60	1,8
16,59	13,93	14,32	16,72	14,06	14,45	35,47	1,9
17,46	14,66	15,09	17,60	14,80	15,23	37,33	2,0
18,34	15,40	15,87	18,48	15,54	16,01	39,20	2,1
19,21	16,13	16,65	19,36	16,28	16,80	41,07	2,2
20,08	16,86	17,43	20,24	17,02	17,58	42,93	2,3
20,96	17,60	18,21	21,12	17,76	18,37	44,80	2,4
21,83	18,33	19,00	22,00	18,50	19,17	46,67	2,5
22,70	19,06	19,79	22,88	19,24	19,97	48,53	2,6
23,58	19,80	20,58	23,76	19,98	20,76	50,40	2,7
24,45	20,53	21,37	24,64	20,72	21,56	52,27	2,8
25,32	21,26	22,16	25,52	21,46	22,33	54,13	2,9
26,20	22,00	22,96	26,40	22,20	23,17	56,00	3,0

[1] Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]
3,1	57,87	24,39	20,25	15,91	16,63	20,46	16,12	16,85
3,2	59,73	25,17	20,90	16,42	17,20	21,12	16,64	17,42
3,3	61,60	25,96	21,56	16,94	17,76	21,78	17,16	17,99
3,4	63,47	26,75	22,21	17,45	18,33	22,44	17,68	18,56
3,5	65,33	27,53	22,86	17,96	18,90	23,10	18,20	19,14
3,6	67,20	28,32	23,52	18,48	19,46	23,76	18,72	19,71
3,7	69,07	29,11	24,17	18,99	20,03	24,42	19,24	20,29
3,8	70,93	29,89	24,82	19,50	20,60	25,08	19,76	20,87
3,9	72,80	30,68	25,48	20,02	21,18	25,74	20,28	21,45
4,0	74,67	31,47	26,13	20,53	21,75	26,40	20,80	22,04
4,1	76,53	32,25	26,78	21,04	22,32	27,06	21,32	22,72
4,2	78,40	33,04	27,44	21,56	22,90	27,72	21,84	23,20
4,3	80,27	33,83	28,09	22,07	23,48	28,38	22,36	23,79
4,4	82,13	34,61	28,74	22,58	24,06	29,04	22,88	24,38
4,5	84,00	35,40	29,40	23,10	24,65	29,70	23,40	24,98
4,6	85,87	36,19	30,05	23,61	25,24	30,36	23,92	25,57
4,7	87,73	36,97	30,70	24,12	25,82	31,02	24,44	26,16
4,8	89,60	37,76	31,36	24,64	26,41	31,68	24,96	26,76
4,9	91,47	38,55	32,01	25,15	27,01	32,34	25,48	27,36
5,0	93,33	39,33	32,66	25,66	27,60	33,00	26,00	27,96
5,1	95,20	40,12	33,32	26,18	28,19	33,66	26,52	28,56
5,2	97,07	40,91	33,97	26,69	28,79	34,32	27,04	29,16
5,3	98,93	41,69	34,62	27,20	29,39	34,98	27,56	29,77
5,4	100,80	42,48	35,28	27,72	29,99	35,64	28,08	30,37
5,5	102,67	43,27	35,93	28,23	30,59	36,30	28,60	30,98
5,6	104,53	44,05	36,58	28,74	31,19	36,96	29,12	31,59
5,7	106,40	44,84	37,24	29,26	31,80	37,62	29,64	32,21
5,8	108,27	45,63	37,89	29,77	32,40	38,28	30,16	32,83
5,9	110,13	46,41	38,54	30,28	33,01	38,94	30,68	33,44
6,0	112,00	47,20	39,20	30,80	33,62	39,60	31,20	34,06
6,1	113,87	47,99	39,85	31,31	34,24	40,26	31,72	34,68
6,2	115,73	48,77	40,50	31,82	34,85	40,92	32,24	35,30
6,3	117,60	49,56	41,16	32,34	35,47	41,58	32,76	35,92
6,4	119,47	50,35	41,81	32,85	36,09	42,24	33,28	36,55
6,5	121,33	51,13	42,46	33,36	36,71	42,90	33,80	37,18
6,6	123,20	51,92	43,12	33,88	37,33	43,56	34,32	37,81
6,7	125,07	52,71	43,77	34,39	37,96	44,22	34,84	38,44
6,8	126,93	53,49	44,42	34,90	38,58	44,88	35,36	39,07
6,9	128,80	54,28	45,08	35,42	39,20	45,54	35,88	39,71
7,0	130,67	55,07	45,73	35,93	39,83	46,20	36,40	40,35

$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilaug
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]		
27,07	22,73	23,76	27,28	22,94	23,98	*57,87*	**3,1**
27,94	23,46	24,56	28,16	23,68	24,79	*59,73*	**3,2**
28,82	24,20	25,37	29,04	24,42	25,60	*61,60*	**3,3**
29,69	24,93	26,17	29,92	25,16	26,41	*63,47*	**3,4**
30,56	25,66	26,98	30,80	25,90	27,23	*65,33*	**3,5**
31,44	26,40	27,79	31,68	26,64	28,05	*67,20*	**3,6**
32,31	27,13	28,61	32,56	27,38	28,88	*69,07*	**3,7**
33,18	27,86	29,43	33,44	28,12	29,70	*70,93*	**3,8**
34,06	28,60	30,25	34,32	28,86	30,52	*72,80*	**3,9**
34,93	29,33	31,07	35,20	29,60	31,35	*74,67*	**4,0**
35,80	30,06	31,89	36,08	30,34	32,18	*76,53*	**4,1**
36,68	30,80	32,72	36,96	31,08	33,02	*78,40*	**4,2**
37,55	31,53	33,55	37,84	31,82	33,86	*80,27*	**4,3**
38,42	32,26	34,38	38,72	32,56	34,70	*82,13*	**4,4**
39,30	33,00	35,22	39,60	33,30	35,54	*84,00*	**4,5**
40,17	33,73	36,05	40,48	34,04	36,38	*85,87*	**4,6**
41,04	34,46	36,89	41,36	34,78	37,23	*87,73*	**4,7**
41,92	35,20	37,73	42,24	35,52	38,07	*89,60*	**4,8**
42,79	35,93	38,58	43,12	36,26	38,92	*91,47*	**4,9**
43,66	36,66	39,42	44,00	37,00	39,78	*93,33*	**5,0**
44,54	37,40	40,27	44,88	37,74	40,64	*95,20*	**5,1**
45,41	38,13	41,13	45,76	38,48	41,50	*97,07*	**5,2**
46,28	38,86	41,98	46,64	39,22	42,36	*98,93*	**5,3**
47,16	39,60	42,84	47,52	39,96	43,23	*100,80*	**5,4**
48,03	40,33	43,70	48,40	40,70	44,09	[illegible]	**5,5**
48,90	41,06	44,56	49,28	41,44	44,96	*104,53*	**5,6**
49,78	41,80	45,42	50,16	42,18	45,83	*106,40*	**5,7**
50,65	42,53	46,29	51,04	42,92	46,71	*108,27*	**5,8**
51,52	43,26	47,16	51,92	43,66	47,59	*110,13*	**5,9**
52,40	44,00	48,04	52,80	44,40	48,47	*112,00*	**6,0**
53,27	44,73	48,91	53,68	45,14	49,35	*113,87*	**6,1**
54,14	45,46	49,79	54,56	45,88	50,24	*115,73*	**6,2**
55,02	46,20	50,67	55,44	46,62	51,13	*117,60*	**6,3**
55,89	46,93	51,55	56,32	47,36	52,02	*119,47*	**6,4**
56,76	47,66	52,44	57,20	48,10	52,92	*121,33*	**6,5**
57,64	48,40	53,32	58,08	48,84	53,82	*123,20*	**6,6**
58,51	49,13	54,21	58,96	49,58	54,72	*125,07*	**6,7**
59,38	49,86	55,11	59,84	50,32	55,62	*126,93*	**6,8**
60,26	50,60	56,01	60,72	51,06	56,52	*128,80*	**6,9**
61,13	51,33	56,91	61,60	51,80	57,43	*130,67*	**7,0**

[1] Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

Tabelle II

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.;V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]
7,1	132,53	55,85	46,38	36,44	40,47	46,86	36,92	40,99
7,2	134,40	56,64	47,04	36,96	41,10	47,52	37,44	41,63
7,3	136,27	57,43	47,69	37,47	41,73	48,18	37,96	42,28
7,4	138,13	58,21	48,34	37,98	42,37	48,84	38,48	42,93
7,5	140,00	59,00	49,00	38,50	43,02	49,50	39,00	43,58
7,6	141,87	59,79	49,65	39,01	43,66	50,16	39,52	44,22
7,7	143,73	60,57	50,30	39,52	44,30	50,82	40,04	44,87
7,8	145,60	61,36	50,96	40,04	44,95	51,48	40,56	45,53
7,9	147,47	62,15	51,61	40,55	45,60	52,14	41,08	46,19
8,0	149,33	62,93	52,26	41,06	46,25	52,80	41,60	46,85
8,1	151,20	63,72	52,92	41,58	46,90	53,46	42,12	47,51
8,2	153,07	64,51	53,57	42,09	47,55	54,12	42,64	48,17
8,3	154,93	65,29	54,22	42,60	48,20	54,78	43,16	48,83
8,4	156,80	66,08	54,88	43,12	48,86	55,44	43,68	49,50
8,5	158,67	66,87	55,53	43,63	49,53	56,10	44,20	50,17
8,6	160,53	67,65	56,18	44,14	50,19	56,76	44,72	50,84
8,7	162,40	68,44	56,84	44,66	50,85	57,42	45,24	51,51
8,8	164,27	69,23	57,49	45,17	51,51	58,08	45,76	52,19
8,9	166,13	70,01	58,14	45,68	52,18	58,74	46,28	52,87
9,0	168,00	70,80	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55
9,1	169,87	71,59	59,45	46,71	53,54	60,06	47,32	54,23
9,2	171,73	72,37	60,10	47,22	54,21	60,72	47,84	54,91
9,3	173,60	73,16	60,76	47,74	54,89	61,38	48,36	55,60
9,4	175,47	73,95	61,41	48,25	55,57	62,04	48,88	56,29
9,5	177,33	74,73	62,06	48,76	56,25	62,70	49,40	56,98
9,6	179,20	75,52	62,72	49,28	56,93	63,36	49,92	57,67
9,7	181,07	76,31	63,37	49,79	57,61	64,02	50,44	58,36
9,8	182,93	77,09	64,02	50,30	58,30	64,68	50,96	59,06
9,9	184,80	77,88	64,68	50,82	59,00	65,34	51,48	59,76
10,0	186,67	78,67	65,33	51,33	59,69	66,00	52,00	60,46
10,1	188,53	79,45	65,98	51,84	60,38	66,66	52,52	61,17
10,2	190,40	80,24	66,64	52,36	61,08	67,32	53,04	61,87
10,3	192,27	81,03	67,29	52,87	61,78	67,98	53,56	62,58
10,4	194,13	81,81	67,94	53,38	62,48	68,64	54,08	63,29
10,5	196,00	82,60	68,60	53,90	63,19	69,30	54,60	64,01
10,6	197,87	83,39	69,25	54,41	63,90	69,96	55,12	64,73
10,7	199,73	84,17	69,90	54,92	64,61	70,62	55,64	65,44
10,8	201,60	84,96	70,56	55,44	65,32	71,28	56,16	66,16
10,9	203,47	85,75	71,21	55,95	66,03	71,94	56,68	66,89
11,0	205,33	86,53	71,86	56,46	66,75	72,60	57,20	67,61

$C_{15}H_{24}O$ Acetat	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol im urspr. Öl[1])	$C_{15}H_{26}O$ Acetat	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol im urspr. Öl[1])	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
62,00	52,06	57,81	62,48	52,54	58,34	*132,53*	7,1
62,88	52,80	58,71	63,36	53,28	59,25	*134,40*	7,2
63,75	53,53	59,62	64,24	54,02	60,17	*136,27*	7,3
64,62	54,26	60,53	65,12	54,76	61,09	*138,13*	7,4
65,50	55,00	61,45	66,00	55,50	62,01	*140,00*	7,5
66,37	55,73	62,36	66,88	56,24	62,93	*141,87*	7,6
67,24	56,46	63,28	67,76	56,98	63,86	*143,73*	7,7
68,12	57,20	64,21	68,64	57,72	64,80	*145,60*	7,8
68,99	57,93	65,14	69,52	58,46	65,74	*147,47*	7,9
69,86	58,66	66,07	70,40	59,20	66,67	*149,33*	8,0
70,74	59,40	67,00	71,28	59,94	67,61	*151,20*	8,1
71,61	60,13	67,93	72,16	60,68	68,55	*153,07*	8,2
72,48	60,86	68,87	73,04	61,42	69,50	*154,93*	8,3
73,36	61,60	69,81	73,92	62,16	70,45	*156,80*	8,4
74,23	62,33	70,75	74,80	62,90	71,40	*158,57*	8,5
75,10	63,06	71,69	75,68	63,64	72,35	*160,53*	8,6
75,98	63,80	72,64	76,56	64,38	73,31	*162,40*	8,7
76,85	64,53	73,60	77,44	65,12	74,27	*164,27*	8,8
77,72	65,26	74,56	78,32	65,86	75,23	*166,13*	8,9
78,60	66,00	75,52	79,20	66,60	76,20	[illegible]	9,0
79,47	66,73	76,48	80,08	67,34	77,17	*169,87*	9,1
80,34	67,46	77,44	80,96	68,08	78,14	[illegible]	9,2
81,22	68,20	78,41	81,84	68,82	79,12	[illegible]	9,3
82,09	68,93	79,38	82,72	69,56	80,10	[illegible]	9,4
82,96	69,66	80,35	83,60	70,30	81,08	[illegible]	9,5
83,84	70,40	81,33	84,48	71,04	82,06	[illegible]	9,6
84,71	71,13	82,31	85,36	71,78	83,05	*181,07*	9,7
85,58	71,86	83,30	86,24	72,52	84,05	*182,93*	9,8
86,46	72,60	84,28	87,12	73,26	85,04	*184,80*	9,9
87,33	73,33	85,27	88,00	74,00	86,04	*186,67*	10,0
88,20	74,06	86,26	88,88	74,74	87,04	*188,53*	10,1
89,08	74,80	87,26	89,76	75,48	88,05	*190,40*	10,2
89,95	75,53	88,26	90,64	76,22	89,06	*192,27*	10,3
90,82	76,26	89,26	91,52	76,96	90,07	*194,13*	10,4
91,70	77,00	90,27	92,40	77,70	91,09	*196,00*	10,5
92,57	77,73	91,28	93,28	78,44	92,11	*197,87*	10,6
93,44	78,46	92,29	94,16	79,18	93,13	*199,73*	10,7
94,32	79,20	93,31	95,04	79,92	94,16	*201,60*	10,8
95,19	79,93	94,33	95,92	80,66	95,19	*203,47*	10,9
96,06	80,66	95,35	96,80	81,40	96,22	*205,33*	11,0

Tabelle II

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1])
11,1	*207,20*	87,32	72,52	56,98	67,46	73,26	57,72	68,34
11,2	*209,07*	88,11	73,17	57,49	68,18	73,92	58,24	69,07
11,3	*210,93*	88,89	73,82	58,00	68,90	74,58	58,76	69,80
11,4	*212,80*	89,68	74,48	58,52	69,63	75,24	59,28	70,54
11,5	*214,67*	90,47	75,13	59,03	70,36	75,90	59,80	71,28
11,6	*216,53*	91,25	75,78	59,54	71,09	76,56	60,32	72,02
11,7	*218,40*	92,04	76,44	60,06	71,82	77,22	60,84	72,76
11,8	*220,27*	92,83	77,09	60,57	72,56	77,88	61,36	73,51
11,9	*222,13*	93,61	77,74	61,08	73,30	78,54	61,88	74,25
12,0	*224,00*	94,40	78,40	61,60	74,04	79,20	62,40	75,00
12,1	*225,87*	95,19	79,05	62,11	74,79	79,86	62,92	75,75
12,2	*227,73*	95,97	79,70	62,62	75,53	80,52	63,44	76,51
12,3	*229,60*	96,76	80,36	63,14	76,27	81,18	63,96	77,26
12,4	*231,47*	97,55	81,01	63,65	77,02	81,84	64,48	78,02
12,5	*233,33*	98,33	81,66	64,16	77,77	82,50	65,00	78,79
12,6	*235,20*	99,12	82,32	64,68	78,53	83,16	65,52	79,55
12,7	*237,07*	99,91	82,97	65,19	79,29	83,82	66,04	80,32
12,8	*238,93*	—	83,62	65,70	80,05	84,48	66,56	81,09
12,9	*240,80*	—	84,28	66,22	80,81	85,14	67,08	81,86
13,0	*242,67*	—	84,93	66,73	81,57	85,80	67,60	82,64
13,1	*244,53*	—	85,58	67,24	82,34	86,46	68,12	83,42
13,2	*246,40*	—	86,24	67,76	83,12	87,12	68,64	84,20
13,3	*248,27*	—	86,89	68,27	83,89	87,78	69,16	84,98
13,4	*250,13*	—	87,54	68,78	84,67	88,44	69,68	85,77
13,5	*252,00*	—	88,20	69,30	85,45	89,10	70,20	86,56
13,6	*253,87*	—	88,85	69,81	86,23	89,76	70,72	87,35
13,7	*255,73*	—	89,50	70,32	87,01	90,42	71,24	88,14
13,8	*257,60*	—	90,16	70,84	87,80	91,08	71,76	88,94
13,9	*259,47*	—	90,81	71,35	88,60	91,74	72,28	89,74
14,0	*261,33*	—	91,46	71,86	89,39	92,40	72,80	90,54
14,1	*263,20*	—	92,12	72,38	90,18	93,06	73,32	91,35
14,2	*265,07*	—	92,77	72,89	90,98	93,72	73,84	92,16
14,3	*266,93*	—	93,42	73,40	91,78	94,38	74,36	92,97
14,4	*268,80*	—	94,08	73,92	92,58	95,04	74,88	93,78
14,5	*270,67*	—	94,73	74,43	93,39	95,70	75,40	94,60
14,6	*272,53*	—	95,38	74,94	94,20	96,36	75,92	95,42
14,7	*274,40*	—	96,04	75,46	95,01	97,02	76,44	96,25
14,8	*276,27*	—	96,69	75,97	95,83	97,68	76,96	97,08
14,9	*278,13*	—	97,34	76,48	96,65	98,34	77,48	97,90
15,0	*280,00*	—	98,00	77,00	97,47	99,00	78,00	98,73

$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]		
96,94	81,40	96,38	97,68	82,14	97,25	*207,20*	11,1
97,81	82,13	97,41	98,56	82,88	98,29	*209,07*	11,2
98,68	82,86	98,44	99,44	83,62	99,33	*210,93*	11,3
99,56	83,60	99,48	100,32	84,36	100,38	*212,80*	11,4
100,43	84,33	100,51	—	—	—	*214,67*	11,5
—	—	—	—	—	—	*216,53*	11,6
—	—	—	—	—	—	*218,40*	11,7
—	—	—	—	—	—	*220,27*	11,8
—	—	—	—	—	—	*222,13*	11,9
—	—	—	—	—	—	*224,00*	12,0
—	—	—	—	—	—	*225,87*	12,1
—	—	—	—	—	—	*227,73*	12,2
—	—	—	—	—	—	*229,60*	12,3
—	—	—	—	—	—	*231,47*	12,4
—	—	—	—	—	—	*233,33*	12,5
—	—	—	—	—	—	*235,20*	12,6
—	—	—	—	—	—	*237,07*	12,7
—	—	—	—	—	—	*238,93*	12,8
—	—	—	—	—	—	*240,80*	12,9
—	—	—	—	—	—	*242,67*	13,0
—	—	—	—	—	—	*244,53*	13,1
—	—	—	—	—	—	*246,40*	13,2
—	—	—	—	—	—	*248,27*	13,3
—	—	—	—	—	—	[illegible]	13,4
—	—	—	—	—	—	[illegible]	13,5
—	—	—	—	—	—	[illegible]	13,6
—	—	—	—	—	—	[illegible]	13,7
—	—	—	—	—	—	*257,60*	13,8
—	—	—	—	—	—	*259,47*	13,9
—	—	—	—	—	—	*261,33*	14,0
—	—	—	—	—	—	*263,20*	14,1
—	—	—	—	—	—	*265,07*	14,2
—	—	—	—	—	—	*266,93*	14,3
—	—	—	—	—	—	*268,80*	14,4
—	—	—	—	—	—	*270,67*	14,5
—	—	—	—	—	—	*272,53*	14,6
—	—	—	—	—	—	*274,40*	14,7
—	—	—	—	—	—	*276,27*	14,8
—	—	—	—	—	—	*278,13*	14,9
—	—	—	—	—	—	*280,00*	15,0

[1] Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

Tabelle II

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl [1])	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl [1])
15,1	*281,87*	—	98,65	77,51	98,29	99,66	78,52	99,57
15,2	*283,73*	—	99,30	78,02	99,12	100,32	79,04	100,40
15,3	*285,60*	—	99,96	78,54	99,95	—	—	—

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl[1]		
—	—	—	—	—	—	*281,87*	15,1
—	—	—	—	—	—	*283,73*	15,2
—	—	—	—	—	—	*285,60*	15,3

[1]) Vgl. auch das auf Seite 726 bis 728 Gesagte.

Register.

A

B

C

D

E

F

G

H

L

M

N

P

Q

R

S

T

W